This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Fleurent
PMB

MANUEL

D'ANALYSE CHIMIQUE

SCIENCE DEPT.

MANUEL

D'ANALYSE CHIMIQUE

APPLIQUÉE A L'EXAMEN

DES

PRODUITS INDUSTRIELS ET COMMERCIAUX

PAR

ÉMILE FLEURENT

Docteur ès sciences,
Professeur remplaçant du Cours de Chimie industrielle
au Conservatoire national des Arts et Métiers.

PARIS

GEORGES CARRÉ ET C. NAUD, ÉDITEURS

3, RUE RACINE, 3

1898

C. W. H.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
96369
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.
1898.

AVANT-PROPOS

L'ouvrage que j'ai l'honneur de publier aujourd'hui n'est pas, ainsi que son titre l'indique du reste, un traité complet d'analyse chimique ; il a des prétentions plus modestes.

En l'écrivant, j'ai cherché à réaliser un triple point de vue :

1° Exposer, en les soulageant de tous les détails théoriques et pratiques qui ne sont pas rigoureusement utiles, les méthodes générales d'analyse minérale qualitative et quantitative et l'analyse organique élémentaire ;

2° Éviter des recherches trop longues à ceux qui sont pressés par le temps ou qui n'ont pas pour cela des connaissances suffisantes, en ne donnant, pour l'examen de chaque produit soumis au contrôle chimique, qu'une seule méthode, quelquefois deux, devant conduire rapidement et sûrement au résultat qu'on envisage ;

3° Réunir dans un même cadre, ainsi qu'on pourra s'en rendre compte en jetant un coup d'œil rapide sur la table des matières, l'étude des produits *les plus importants* en même temps que les plus divers qui peuvent se rencontrer dans le laboratoire du chimiste industriel : produits métalloïdiques et métalliques, engrais minéraux et organiques, produits végétaux et animaux, boissons fermentées, etc., etc.

On trouvera souvent, intercalés à la fin de chaque chapitre, des tableaux donnant les résultats d'application des méthodes développées dans le texte, tableaux que j'ai empruntés, soit aux travaux originaux des auteurs, soit à l'*Agenda du Chimiste* publié chaque année par la maison Hachette et qui pourront servir de guides utiles dans bien des cas.

Cela posé, j'ajouterai seulement un dernier mot.

L'amour de la science ne serait qu'une vaine illusion si, en même temps qu'il exalte en nous le culte de la vérité, il ne nous pénétrait de la reconnaissance que nous devons avoir envers les maîtres qui ont éclairé la voie dans laquelle nous marchons.

A ce titre, qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma gratitude, d'abord au regretté Paul Schützenberger, qui a guidé mes premiers pas dans la carrière chimique ; ensuite à M. Aimé Girard, du Conservatoire national des Arts et Métiers, dont je recueille encore chaque jour les conseils si bienveillants.

Si le lecteur retrouve dans cet ouvrage un peu de l'esprit méthodique que ces deux Maîtres ont cherché à développer en moi, je serai récompensé largement de ma peine et le but que j'ai essayé de poursuivre sera atteint.

E. FLEURENT.

Paris, août 1897.

P.-S. J'adresse mes sincères remerciements à M. G. Fontaine qui a bien voulu mettre à ma disposition un certain nombre de clichés de son catalogue ainsi qu'à M. Dujardin, successeur de Salleron, auquel je suis redevable des figures relatives à l'analyse des vins.

MANUEL
D'ANALYSE CHIMIQUE
APPLIQUÉE A L'EXAMEN DES
PRODUITS INDUSTRIELS ET COMMERCIAUX

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

I

DE L'ORGANISATION DU LABORATOIRE

Nous ne pouvons, dans le cadre d'un ouvrage comme celui-ci, consacrer à cette importante question tout le développement qu'elle mérite et nous devons nous contenter d'indiquer sommairement les conditions qui doivent présider à l'organisation du laboratoire, en renvoyant le lecteur aux traités plus complets et aux catalogues des maisons de fournitures dans lesquels il trouvera, lorsqu'il en aura besoin, la description de tous les appareils qui composent aujourd'hui l'outillage scientifique moderne.

D'ailleurs, cet outillage varie suivant le but que cherche à atteindre le laboratoire que l'on crée; il est clair que les études bactériologiques par exemple, nécessitent l'emploi d'appareils spéciaux qui diffèrent de ceux qu'on emploie forcément pour l'examen des produits métallurgiques; mais il existe, commun à tous les laboratoires,

un matériel dont on ne peut se priver, qu'il faut par conséquent connaître et que nous allons passer rapidement en revue.

On devrait toujours attacher une grande importance au choix de la pièce principale dans laquelle on veut installer le laboratoire; malheureusement, s'il en est ainsi maintenant dans les établissements construits aux frais de l'État, les industriels, notamment, apportent encore, aujourd'hui, bien peu de leur attention sur ce point, et c'est presque toujours dans des pièces mal éclairées, mal aérées, trop petites et d'une disposition défectueuse, que l'on rencontre le laboratoire de l'usine. C'est un grand tort : à notre époque de concurrence outrée, la science doit être à tout instant l'auxiliaire de l'industrie, et ce n'est pas trop exiger que de demander pour elle un logement confortable, où l'on puisse, au moins avec un peu d'air, travailler à la recherche des progrès que chaque jour doit amener inévitablement.

Ceci posé, le laboratoire variera en importance avec la nature des besoins auxquels il doit satisfaire, avec le développement de l'usine à laquelle il est attaché ; nous allons traiter la question au point de vue général, le lecteur appréciera lui-même les réductions qu'il doit opérer dans notre programme pour réaliser celui qu'il doit remplir.

Pour l'installation confortable d'un laboratoire il ne faudrait pas consacrer moins de cinq pièces : le laboratoire proprement dit, une salle de balances, une salle obscure pour la saccharimétrie et au besoin la photographie, une pièce servant au lavage de la vaisselle sale, et une pièce servant de magasin.

La salle du laboratoire proprement dit devra être une pièce bien éclairée dans laquelle on aménagera, dans le

sens qui utilise le mieux la lumière, une ou plusieurs tables suivant les dimensions du local. Ces tables, avec tiroirs et armoires en dessous, seront recouvertes en matériaux résistant aux produits chimiques : faïence, lave, ardoise, etc. — Des tablettes moins larges, devront, autant que possible, courir le long des fenêtres pour

(G. Fontaine, Paris).

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 1.

Becs à gaz divers, fourneau à gaz, supports et couronnements divers.

permettre de procéder facilement aux opérations qui nécessitent le plein jour comme les titrages, examens au microscope, etc... Un des côtés du laboratoire sera occupé par la hotte dont une des parties sera libre, l'autre cloisonnée avec devanture mobile pour les éva-

porations acides, ammoniacales, etc. — Dans les parties

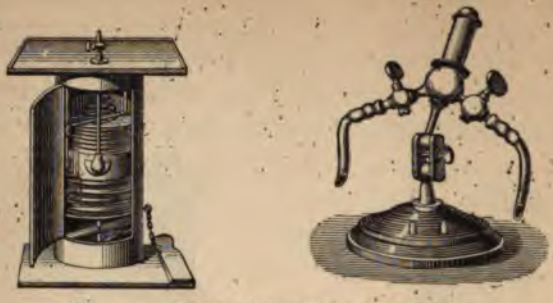


Fig. 2. — Lampe d'émailleur et soufflerie.

restées disponibles on aménagera un bureau, s'il n'y a

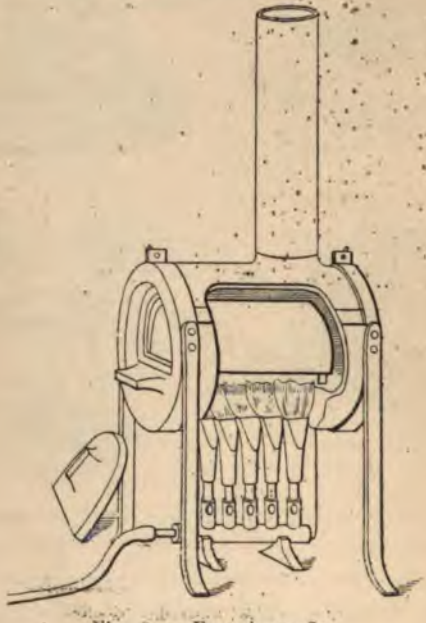


Fig. 3. — Four à moufle.

pas de pièce affectée à ce sujet, et les armoires à produits. Les boîtes à réactifs seront installées de façon à

ce que tous les flacons puissent être atteints facilement.

Enfin le long des murs, sur les tables, sous la hotte devront courir les conduites d'eau et de gaz, et des écoulements d'eau devront être établis de façon à permettre facilement l'installation des bains-marie, trompes, réfrigérants, appareils d'éclairage et de chauffage en quantité suffisante pour satisfaire à tous les besoins.

Fig. 4.
Dessicateur.

Quant au matériel même du laboratoire, il comprendra principalement :

1° Des appareils de chauffage : becs Bunsen, becs Berthelot avec leurs supports et couronnements; fourneaux à gaz de différentes dimensions (fig. 1); une lampe

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 5.
Cloche à dessécher dans le vide.

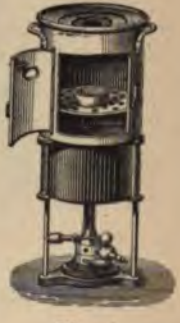


Fig. 6.
Étuve à eau.

d'émailleur avec sa soufflerie (fig. 2), cette lampe pourra être reliée au besoin à une trompe soufflante pour certaines opérations à hautes températures : fusions au carbonate de soude, calcinations, etc., qui nécessitent un courant d'air prolongé; un four à moufle pour incinérations, etc. (fig. 3). A ces appareils on pourra ajouter dans

certains cas un bain d'air ou d'huile pour l'étude de certaines réactions faites en tubes scellés.

2° Des appareils de dessiccation : dessiccateurs ordinaires (fig. 4) et dans le vide (fig. 5); étuve à eau de plus ou moins grand modèle suivant les besoins (fig. 6); étuve

Fig. 7. — Étuve à air.

à air (fig. 7) ou à huile avec régulateur de température (fig. 8).

3° Lorsque la pression d'eau dont on pourra disposer le permettra, il sera bon d'installer une trompe simple ou double qui permettra d'obtenir facilement un vide soit à peu près total, soit partiel, dont on a si souvent besoin pour les distillations, pour les préparations d'extraits de produits facilement décomposables par la chaleur, pour les dosages d'eau de cristallisation, pour l'essorage des

cristaux, des précipités, pour les filtrations de produits gélatineux, etc. (fig. 9).

Lorsque la pression de l'eau, ce qui arrive souvent, n'est pas suffisante pour permettre le fonctionnement des

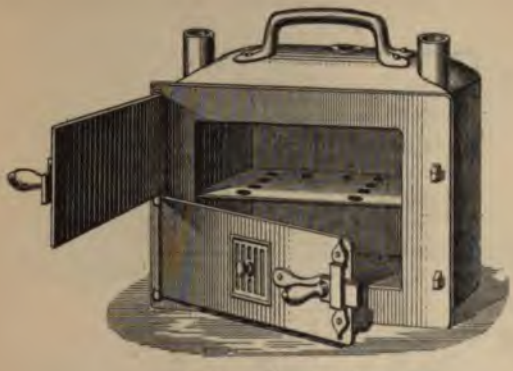


Fig. 8. — Étuve à huile.

trompes dans le laboratoire, il sera nécessaire, pour les remplacer en cas de besoin, d'avoir une machine pneumatique.

Pour certaines opérations, lesquelles ne nécessitent qu'un vide partiel, comme les filtrations qu'on veut accélérer, on aura recours, lorsqu'on n'aura pas de trompes, à des dispositifs d'opération qu'il est facile d'imaginer soi-même et qu'on trouve décrits, au besoin, dans les ouvrages spéciaux plus développés que celui-ci.

4° Indépendamment des étuves, il est souvent nécessaire, pour certains dosages et évaporations, d'avoir sous la main des bains-marie à niveau constant, ce dispositif permettant de les faire fonctionner soit pendant les heures d'absence, soit en s'occupant ailleurs en même temps (fig. 10).

Il sera également utile d'avoir à sa disposition une presse d'un modèle quelconque, suivant les besoins, afin

de pouvoir faire une extraction de jus, une expression rapide d'un précipité, etc.

Enfin, il faudra avoir en nombre suffisant : des supports pour grands et petits entonnoirs, supports en

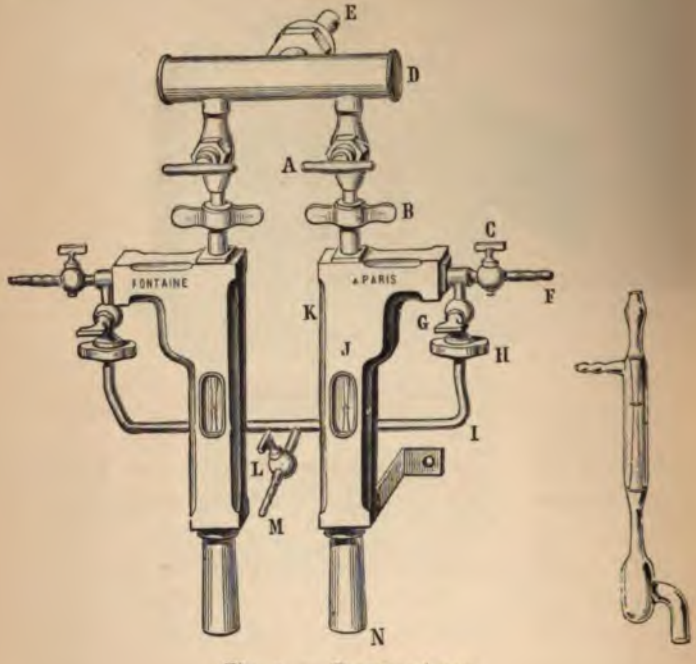


Fig. 9. — Trompes à eau.

fer à pince, supports pour tubes à essais, etc., etc., et autres ustensiles dont la pratique démontrera l'utilité : tubes de caoutchouc, bouchons de liège et de caoutchouc, limes, couteau à verre, pinces coupantes, étau, fil de fer et de cuivre, pinces à creusets, papier à filtrer, pinces en bois avec et sans vis, ciseaux, triangles en fer et en terre de pipe, toile métallique de fer, etc., etc.

Si l'on dispose d'un emplacement suffisant les balances devront être placées dans une salle spéciale, attenant au

laboratoire, ou sinon dans le laboratoire même. Dans

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 10. — Bains-marie à niveau constant.

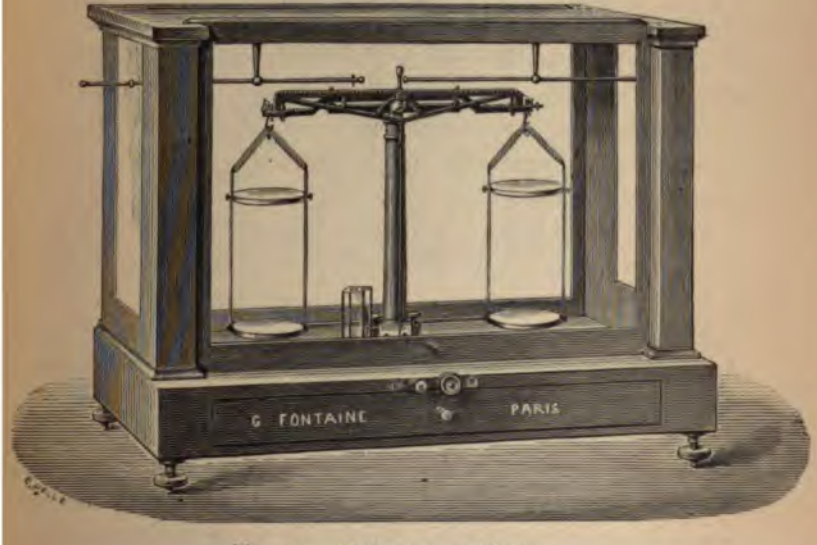


Fig. 11. — Balance de précision.

tous les cas il sera nécessaire d'avoir au moins une balance de précision pesant 500 grammes au demi-milli-

gramme près (fig. 11) un trébuchet pesant 250 grammes à 5 milligrammes près (fig. 12), et une balance ordinaire de Roberval pesant 10 kilogrammes. Les balances de précision seront autant que possible posées et calées sur des supports solides de façon à amortir les vibrations causées par les chocs, les roulements de voitures, et les

Fig. 12. — Trébuchet.

bruits de toute nature qui troublent facilement l'équilibre d'appareils d'une sensibilité aussi grande.

Dans la salle des balances on pourra également placer le microscope qui sera mis à l'abri des poussières au moyen d'une cloche en verre.

La chambre noire contiendra le saccharimètre, elle pourra en même temps être organisée pour qu'on puisse y développer des épreuves photographiques.

La laverie devra être pourvue d'un robinet d'eau, d'un évier et d'égouttoirs pour les objets mouillés : les ustensiles, aussitôt propres, devront être remis par le garçon à leur place respective.

Le magasin recevra dans des armoires appropriées la verrerie, la porcelaine et le matériel de réserve; ce magasin étant quelquefois éloigné de la pièce de travail, il est bon d'avoir sous la main le matériel courant de façon à ne pas perdre de temps à la recherche des objets nécessaires aux manipulations journalières.

Il faudra également installer, dans l'endroit qu'on jugera convenable, un alambic à eau distillée ; c'est le garçon de laboratoire qui sera chargé de la fabrication de cette eau, fabrication dont il dirigera la quantité suivant les besoins du laboratoire.

Enfin il faudra ranger les produits chimiques de toute nature.

Les produits qu'on a en grande quantité seront dans

Fig. 13. — Vide-touries.

des pots en terre dans un endroit spécial; exemple : la potasse et la soude à la chaux, la chaux, les cristaux de soude, le chlorure de calcium à dessécher, etc.

Les acides ordinaires, sulfurique, chlorhydrique, azotique, l'ammoniaque ordinaire, qu'on achète le plus souvent par touries ou demi-touries, seront placés dans une cave ; un vide-touries (fig. 13) servira à faciliter le dépotage de ces liquides au fur et à mesure des besoins.

L'alcool, l'éther et tous les produits inflammables

seront placés dans une pièce claire et l'on ne devra jamais y pénétrer avec une bougie allumée, ou tout autre objet pouvant occasionner un incendie.

Quant aux produits purs qu'on a généralement en quantités plus petites, ils seront rangés dans les armoires du laboratoire en suivant la classification analytique suivante, ce qui permettra de retrouver facilement chacun d'eux :

1° Produits métalloïdiques.	Acides sulfurique, chlorhydrique, azotique purs. Ammoniaque pure. Iode. Brome. Phosphore. Acide et anhydride phosphorique, etc., etc.
2° Produits métalliques.	Composés du potassium, sodium, ammonium, lithium.
	Composés du magnésium, baryum, strontium et calcium.
	Composés du fer, aluminium, chrome, zinc, manganèse, cobalt, nickel.
	Composés du platine, or, arsenic, étain, antimoine, plomb, mercure, argent, cuivre, cadmium, bismuth.
3° Produits organiques.	Carbures, alcools, éthers, aldéhydes, acétones, acides, amines, amides, sucres, phénols, matières colorantes, etc.

II

DES RÉACTIFS : LEUR PRÉPARATION LEUR EMPLOI

Les réactifs devront toujours être préparés avec des produits purs, sous peine de fausser, dans la plupart des cas, les résultats analytiques ; ils devront être logés dans des flacons situés, soit dans des boîtes, soit sur des éta-

gères établies de façon à ce qu'on puisse facilement atteindre chacun des flacons.

Voici la liste des principaux réactifs liquides qu'on devra toujours avoir sous la main :

1° Acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, acétique ;

2° Alcool, éther, sulfure de carbone ;

3° Potasse, soude, ammoniaque, eau de chaux et de baryte ;

4° Chlorhydrate d'ammoniaque, sulfhydrate d'ammoniaque, carbonate, oxalate et molybdate d'ammoniaque ; iodure, chromate, ferrocyanure, ferricyanure de potassium ;

5° Phosphate, carbonate, acétate de sodium ;

6° Chlorure de calcium, chlorure de baryum, sulfate de calcium ;

7° Perchlorure de fer, azotate d'argent, bichlorure de mercure, chlorure de platine.

Les réactifs salins précédents seront préparés en solution à 10 p. 100, excepté l'azotate d'argent et le chlorure de platine qui seront en solution à 3 p. 100. Le sulfate de calcium sera, bien entendu, en solution saturée à froid.

Il y a toujours avantage à préparer les réactifs en solution d'un titre connu ; cela facilite, en effet, l'évaluation, soit de la quantité d'un précipité obtenu, après réaction, soit du volume de réactif à ajouter lorsqu'on ne veut pas employer ce dernier en trop grand excès.

Comme réactifs solides il sera nécessaire d'avoir : carbonates de soude et de potasse purs et secs, borax, chlorate et azotate de potasse, sel de phosphore.

Molybdate d'ammoniaque. — Pour la recherche des phosphates on emploie comme réactif le molybdate d'ammoniaque en solution nitrique : on dissout par litre d'eau

150 grammes de molybdate et on verse la solution dans 1 litre d'acide azotique pur à 36° B. Nous conseillons de ne pas préparer à la fois une trop grande quantité de ce réactif, à moins que le travail journalier n'en nécessite un emploi fréquent.

Hydrogène sulfuré. — L'hydrogène sulfuré ou acide sulfhydrique (H^2S) est également un des réactifs les plus importants de la chimie analytique ; on l'emploie, pour quelques essais, en solution dans l'eau, mais c'est à l'état gazeux que le chimiste devra le plus souvent s'en servir. L'odeur de ce gaz n'est pas très agréable, aussi conseillons-nous de le préparer au moyen d'un dispositif qui permette d'en obtenir ou d'en arrêter à volonté la production ; ces dispositifs sont nombreux ; l'appareil de Kipp (fig. 14), dans lequel le sulfure de fer est placé dans l'ampoule du milieu, donne, dans ce cas, d'excellents résultats.

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 14. — Appareil de Kipp.

La précipitation par l'hydrogène sulfuré pourra être faite dans une éprouvette ou une fiole fermée par un bouchon à deux trous traversés par deux tubes dont l'un amène le courant gazeux, l'autre servira de tube à dégagement et conduira l'excès de gaz dans une dissolution

d'ammoniaque ; on évitera ainsi au gaz en excès de répandre sa mauvaise odeur au dehors et la solution ammoniacale se transformera en sulfure d'ammonium qu'on emploiera comme réactif.

Résidus de réactifs. — Les résidus d'or, de platine, d'argent, de molybdate d'ammoniaque seront réunis dans des récipients spéciaux soigneusement étiquetés au nom de chacun d'eux. De temps en temps on régénérera ces réactifs par les méthodes que nous indiquerons plus loin. Ces produits ont en effet une valeur assez élevée, leur récupération est toujours une grande économie pour le laboratoire.

Teintures.

De toutes les teintures nécessaires au dosage des bases et des acides, la plus importante est celle de tournesol ; on a introduit depuis quelque temps dans les laboratoires la phtaléine du phénol et l'orangé Poirrier n° 3 appelé aussi diméthylorange.

Teinture de tournesol. — On prépare une teinture de tournesol très sensible et qui se conserve indéfiniment en opérant de la façon suivante : on pulvérise finement 170 grammes de tournesol en pains du commerce et on les fait digérer à 80-90° pendant une heure avec 500 centimètres cubes d'eau ; on filtre et on lave sur le filtre pour compléter à 500 centimètres cubes ; 250 centimètres cubes de cette liqueur sont additionnés avec précaution d'un très léger excès d'acide sulfurique étendu jusqu'à coloration rouge, on ajoute alors à cette solution ainsi traitée les 250 centimètres cubes restant de la liqueur primitive. On complète ensuite à 1 litre avec 500 centimètres cubes d'alcool à 95°.

On prépare le papier bleu de tournesol en plaçant, dans la teinture additionnée d'un peu de potasse, des feuilles de papier non collé qu'on fait sécher ensuite ; le papier rouge se prépare de la même façon avec de la teinture qu'on a fait virer au rouge au moyen d'un très léger excès d'acide.

On sait que la teinture de tournesol vire au rouge sous l'influence des acides même faibles, comme l'acide carbonique, et repasse au bleu par l'action des bases ; cette propriété est due à la présence d'un acide spécial : l'acide litmique. Cet acide, à l'état de liberté, donne des solutions dont la couleur est rouge pelure d'oignon ; combiné aux métaux, il donne au contraire des sels dont la solution est colorée en bleu. L'acide litmique existe dans le tournesol à l'état de litmate de calcium.

Phtaléine du phénol. — C'est une poudre blanche, connue aussi sous le nom de phénol-phtaléine, qu'on emploie en dissolution au 1/100 dans l'alcool à 30°. Cette liqueur est incolore en présence des acides, même de l'acide carbonique; elle vire au rouge très vif par l'action des bases. On emploie une goutte de la solution par titrage.

Orangé n° 3. — On l'appelle aussi hélianthine ou diméthylorange, ou orangé de diméthylaniline. Il vire au rouge par les acides minéraux ; l'acide carbonique, l'acide oxalique, l'hydrogène sulfuré et les acides organiques sont sans action sur lui. On l'emploie en solution à 1/10000 dans l'eau distillée ; on en ajoute environ 4 gouttes dans 100 centimètres cubes du liquide à titrer qui doit être très peu, mais cependant très nettement coloré. Il sert surtout pour le dosage alcalimétrique des carbonates et la recherche de l'acide phosphorique libre dans les phosphates.

Sulfate d'indigo. — C'est la solution d'indigo dans l'acide sulfurique étendue d'environ vingt fois son volume d'eau. Elle sert comme indicatrice dans le dosage du chlore principalement.

Empois d'amidon.— On pulvérise 1 gramme d'amidon dans un mortier de porcelaine, on le délaie dans un peu d'eau et le verse dans 200 centimètres cubes d'eau bouillante en agitant. Il sert à reconnaître l'iode libre avec lequel il donne un précipité bleu d'iodure d'amidon. Il faut préparer cet empois au moment de s'en servir, car il ne se conserve pas.

Emploi des réactifs.— Pour mener à bien les recherches de l'analyse, il faudra toujours faire un judicieux emploi des réactifs.

Dans les examens qualitatifs ils devront toujours être ajoutés lentement, de façon à ce que le chimiste puisse apercevoir nettement tous les phénomènes, tels que coloration, précipitation, redissolution, qui se passent au sein du liquide pendant leur addition; ils devront toujours être employés en léger excès et on devra toujours s'assurer que la précipitation qu'on a en vue est complète : cette dernière vérification aura lieu sur quelques gouttes de la liqueur claire ou filtrée.

Dans les recherches quantitatives, il n'est pas nécessaire de verser les réactifs aussi lentement; il suffit simplement de ne pas ajouter un trop grand excès inutile du réactif utilisé; ce n'est d'ailleurs que par la pratique qu'on acquerra le doigté nécessaire à ces sortes d'opérations, mais il faut néanmoins attacher une grande importance aux précautions que nous venons d'indiquer, sous peine de perdre du temps et de compromettre les résultats analytiques cherchés.

Lorsqu'on aura à effectuer le lavage d'un précipité, il

faudra toujours le faire sérieusement, en ayant soin de n'ajouter de l'eau sur le filtre que lorsque la quantité qu'il contenait précédemment s'est égouttée complètement.

On s'assurera que le lavage est complet en examinant le plus souvent, par évaporation à sec, si le liquide qui coule ne laisse pas de résidu.

III

DE LA PRISE D'ÉCHANTILLON

La prise de l'échantillon des matières à analyser joue un rôle capital dans le contrôle chimique et c'est là que doivent se reconnaître, dans la plupart des cas, l'initiative et la sagacité du chimiste-expert : on peut dire, en effet, que la manière de procéder à l'échantillonnage peut être aussi différente que la nature des matières soumises à l'examen scientifique est elle-même variable. Il n'est donc pas possible de donner des règles précises servant de base infaillible à la résolution de cette question. Nous allons essayer, néanmoins, de donner à ce sujet quelques indications qui pourront servir utilement le manipulateur novice et l'aider à acquérir, dans cette voie, les connaissances expérimentales qui lui serviront à se diriger dans l'avenir.

Il y a lieu de limiter la question aux cas suivants : 1° cas des substances homogènes liquides et solides ; 2° cas des substances liquides et solides non homogènes ; 3° échantillonnage conventionnel.

I. — Substances homogènes liquides et solides. — Ce cas est des plus simples à résoudre.

Si la substance est liquide, il suffit d'en prendre dans chaque récipient qui la contient une quantité égale et de mélanger ensemble toutes les parties ainsi prélevées pour obtenir l'échantillon moyen.

Si la substance est en poudre fine, elle peut être renfermée dans plusieurs sacs ou récipients quelconques ou être en un seul tas.

Si elle est renfermée dans plusieurs sacs, il faut opérer comme précédemment pour les liquides.

Si elle est en un seul tas, il faut prélever en différents endroits de la surface et de la profondeur des quantités égales de produit, et les mélanger ensuite intimement pour avoir l'échantillon moyen.

Si la substance est en plaques, en barres comme dans le cas des métaux, il faudra en prendre, autant que possible dans toute l'épaisseur, une quantité suffisante pour l'analyse.

II. — Substances liquides et solides non homogènes. — Les produits liquides peuvent ne pas être homogènes lorsqu'ils sont mélangés de substances solides, ou lorsqu'ils sont formés de liquides de densités différentes.

Dans le premier cas il faudra, soit par agitation, soit par tout autre moyen mécanique, rendre le produit homogène et en prélever rapidement une partie aliquote.

Dans le second cas, on prélèvera, au moyen d'un tube traversant toute l'épaisseur de la masse, une tranche de liquide suffisante pour les besoins de l'analyse.

Lorsqu'on a affaire à des produits solides en roches, comme les minerais, les charbons, les calcaires, etc..., il est bon de procéder d'abord à un premier échantillonnage.

Pour cela, dans différentes parties du tas, on choisira les morceaux qui paraissent donner le mieux une idée générale de la composition de l'ensemble, et on en for-

mera ainsi un autre tas dont le poids sera d'au moins la centième partie du poids total. De ce second tas, on choisira encore la centième partie en opérant avec les mêmes précautions. On aura ainsi, si l'on est parti de 10.000 kilogrammes, un kilogramme de matière représentant l'échantillon moyen.

Il sera bon d'opérer de la même façon un certain nombre de fois, suivant l'importance du poids total, de pulvériser ensuite grossièrement les échantillons moyens, de les mélanger ensemble et de prélever sur le mélange ainsi obtenu l'échantillon définitif.

Mais, je le répète, les indications qui précèdent ne sont pas des règles exclusives, l'expert chimiste pourra les modifier à son gré dans les différents cas qui pourront se présenter, pourvu qu'il le fasse dans le sens qui doit le conduire à l'obtention des résultats les plus exacts.

Il est bien entendu, également, que l'attention qu'on apportera à la prise d'échantillon variera avec la valeur commerciale des produits à examiner et l'importance des questions qui seront posées par les parties intéressées.

III. Echantillonnage conventionnel. — Dans bien des cas, analyse des sucres, des engrais, des terres, des pièces métalliques qu'on ne peut détériorer, la prise d'échantillon est faite suivant des règles fixes auxquelles il faudra toujours se reporter avant de commencer l'examen analytique demandé.

Les échantillons pris devront être conservés dans des vases soigneusement étiquetés et datés, mis à l'abri de toute détérioration, et ils ne devront être jetés que lorsque la discussion sur leur composition sera entièrement épuisée.

IV

DE LA CONSIGNATION ET DE L'INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ANALYTIQUES

Le chimiste doit tenir avec soin un livre de laboratoire sur lequel il inscrit régulièrement tous les résultats de ses travaux, les bons comme les mauvais.

Dès qu'il commencera l'analyse d'un échantillon, il inscrira la date à laquelle il commence ce travail, puis il relatera exactement tous les signes extérieurs, formes, étiquettes, cachets en cire ou en plomb, que présentera le récipient contenant la matière et il y ajoutera toutes les observations qui lui paraîtront convenables.

Il inscrira ensuite toutes les méthodes analytiques qu'il croira utile d'employer et enfin dans un tableau récapitulatif, il résumera tous les résultats qu'il aura obtenus. C'est alors seulement qu'il pourra poser ses conclusions.

Ici encore, nous engageons vivement le chimiste à se défier de lui-même et à bien se pénétrer de son rôle qui est souvent celui d'un arbitre devant lequel la justice humaine n'a plus qu'à s'incliner.

Tous ceux qui ont eu l'occasion d'initier des jeunes gens aux pratiques de l'analyse chimique, ont remarqué avec quel plaisir les débutants rencontrent partout des falsifications dans les produits soumis à leur contrôle ; certes, les falsificateurs existent malheureusement en assez grand nombre, mais il existe aussi beaucoup de commerçants honnêtes ; c'est pourquoi nous conseillons vivement au chimiste de bien contrôler ses résultats et d'en tirer

ensuite les conclusions qui en résultent nécessairement, ces conclusions dussent-elles être opposées aux idées personnelles qu'il avait pu se former à l'origine ; c'est pour l'expert qu'est écrit l'adage latin : *Amicus Plato, sed magis amica veritas.*

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES MINÉRALES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE MINÉRALE QUALITATIVE

Avant de procéder au dosage des éléments pouvant exister dans un mélange déterminé, le chimiste est le plus souvent obligé de rechercher à l'avance la nature même de ces éléments : il y parvient au moyen d'une méthode générale que nous allons exposer aussi succinctement et aussi clairement que possible, en la faisant précéder de quelques indications préliminaires dont la connaissance est absolument nécessaire. Ce chapitre sera divisé en 4 parties :

1° Caractères généraux des bases ;
2° Caractères généraux des acides ;
3° Recherches de la base d'un sel soluble dans l'eau ;
4° Analyse générale { *a*. Recherche des bases. / *b*. Recherche des acides.

I

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES BASES

Nous ne donnerons ici que les caractères les plus importants ; pour les autres, nous renverrons le lecteur aux ouvrages plus spéciaux dans le cas où il en aurait besoin.

Aluminium.

L'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité avec les sels d'aluminium.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité d'hydrate soluble dans la potasse.

La potasse donne un précipité d'hydrate soluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque donne un précipité d'hydrate insoluble dans un excès de réactif.

Ammonium.

L'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque et les carbonates alcalins sont sans action sur les sels ammoniacaux.

Un sel ammoniacal chauffé avec la potasse, la soude, la chaux ou la magnésie caustique dégage du gaz ammoniac qui bleuit le papier de tournesol rouge ou forme des fumées épaisses en présence de l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de platine, surtout en présence de l'alcool, donne un précipité jaune cristallin de chloroplatinate d'ammoniaque.

Antimoine.

Sels antimonieux. — L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune orangé soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité analogue au précédent, soluble dans un excès de réactif.

L'eau en excès donne un précipité blanc d'oxychlorure soluble dans les acides tartrique et citrique.

Le chlorure d'or à froid donne une coloration verte ; à chaud, il donne des paillettes d'or métallique.

Le zinc précipite de l'antimoine métallique.

Sels antimoniques. — L'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque et l'eau se comportent comme précédemment. Le zinc également.

Le chlorure d'or est sans action.

Tous les sels d'antimoine dans l'appareil de Marsh donnent des taches métalliques qui, traitées par l'acide azotique, donnent avec l'hydrogène sulfuré, après évaporation à sec, le précipité rouge orangé de sulfure d'antimoine.

Argent.

L'acide chlorhydrique et les chlorures donnent un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

Le chromate de potasse donne un précipité rouge brique soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique.

Arsenic.

Arsénites. — L'acide chlorhydrique donne un précipité d'acide arsénieux soluble dans un excès de réactif.

L'hydrogène sulfuré, en solution acide, donne un précipité jaune serin soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque.

L'azotate d'argent donne un précipité jaune soluble dans l'ammoniaque. Si à la dissolution ammoniacale on ajoute un peu de potasse et qu'on chauffe, on a un miroir d'argent.

Arséniates. — L'acide chlorhydrique ne donne rien. En liqueur acide, à chaud, l'hydrogène sulfuré donne lentement un précipité jaune soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'azotate d'argent donne un précipité rouge-brique soluble dans l'ammoniaque. A chaud, la solution ammoniacale additionnée de potasse ne donne pas de réduction.

Dans l'appareil de Marsh, les sels contenant de l'arsenic donnent un anneau métallique qui, traité par l'acide azotique et après évaporation à sec, précipite en jaune par l'hydrogène sulfuré. (Voyez *Antimoine.*)

Baryum.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ne donnent pas de précipité.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité blanc de carbonate de baryum.

L'acide sulfurique, même dans les solutions étendues et les sulfates, donne un précipité blanc de sulfate insoluble dans les acides.

Nota. — Les sels de baryum colorent en vert la flamme d'un bec Bunsen.

Bismuth.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité noir de sulfure insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'eau en excès donne un précipité blanc insoluble dans l'acide tartrique. (Voyez *Antimoine.*)

Le chromate de potasse donne un précipité jaune de chromate de bismuth soluble dans l'acide azotique, insoluble dans la potasse. (Voyez *Plomb.*)

Cadmium.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune de sulfure insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'ammoniaque donne un précipité blanc d'hydrate très soluble dans un excès de réactif.

Calcium.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ne donnent pas de précipité.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité blanc de carbonate de chaux.

L'acide sulfurique et les sulfates ne donnent pas de précipité dans les solutions étendues ; la précipitation a lieu dans les solutions plus concentrées, surtout en présence de l'alcool.

Nota. — Les sels de calcium colorent en jaune orangé la flamme d'un bec Bunsen.

Chrome.

L'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité vert d'hydrate avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La potasse et la soude donnent un précipité vert soluble dans un excès de réactif. Si on fait bouillir pendant quelques instants cette solution alcaline avec de l'oxyde de plomb (PbO^2 oxyde puce), on a une solution jaune de chromate de plomb dissous dans l'alcali. Si on neutralise cet alcali par l'acide acétique, on voit apparaître le précipité jaune de chromate de plomb.

Cobalt.

L'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité, excepté en présence de l'acétate de soude.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité noir insoluble dans un excès de réactif.

L'azotite de potassium, dans la solution fortement acétique du sel, à chaud, donne un précipité cristallin jaune d'azotite double de potassium et de cobalt.

Cuivre.

Sels cuivreux. — L'hydrogène sulfuré donne un précipité noir de sulfure à peu près insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

La potasse en excès donne un précipité jaune d'hydrate cuivreux

L'ammoniaque en excès donne un liquide bleuissant rapidement à l'air

NOTA. — En analyse on ne rencontre guère les sels cuivreux sauf à l'état de chlorure. Ce chlorure n'étant soluble qu'en présence de l'acide chlorhydrique est précipité en blanc de sa solution par l'addition d'un excès d'eau.

Sels cuivriques. — L'hydrogène sulfuré donne un précipité noir de sulfure à peu près insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'ammoniaque donne un précipité bleuâtre soluble en bleu céleste dans un excès de réactif.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité marron de ferrocyanure de cuivre ; cette réaction est très sensible, elle produit encore une coloration rouge dans des solutions très étendues, alors que l'ammoniaque n'y donne plus de coloration bleue.

Le cyanure de potassium produit un précipité vert de cyanure de cuivre soluble dans un excès de réactif en donnant une liqueur incolore qui ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré.

Le fer, bien décapé, se recouvre d'une couche de cuivre, même au bout d'un certain temps dans des solutions excessivement étendues.

Étain.

Sels stanneux. — L'hydrogène donne un précipité brun chocolat de sulfure stanneux, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque additionné de soufre, surtout à chaud. Il est reprécipité par les acides, de sa solution dans les polysulfures alcalins, à l'état de sulfure stannique jaune.

Le bichlorure de mercure, en petite quantité, donne un précipité blanc de calomel ; si on chauffe, le précipité devient noir par suite de la production de mercure métallique.

Le chlorure d'or donne un précipité rouge foncé de pourpre de Cassius.

NOTA. — On ne connaît guère, comme sel stanneux, que le chlorure : c'est un agent de réduction qui ramène les sels du maximum au minimum ; c'est ainsi qu'il décolore le permanganate de potasse, les sels cuivriques, le perchlorure de fer, etc.

Sels stanniques. — L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune de sulfure stannique soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Fer.

Sels ferreux. — L'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité noir de sulfure très soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc bleuâtre, bleuissant lentement à l'air, rapidement en présence de l'acide azotique.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité d'un beau bleu (bleu de Turnbull).

sence d'une certaine quantité d'acétate de soude. Il se forme alors un précipité noir de sulfure.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne de suite un précipité noir de sulfure un peu soluble dans un excès de réactif, surtout en présence de l'ammoniaque. La liqueur séparée du précipité est alors colorée en brun noirâtre ; cette dissolution n'a pas lieu en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'ammoniaque donne un précipité vert soluble dans un excès de réactif en donnant une coloration bleue.

Le cyanure de potassium donne un précipité vert jaunâtre soluble dans un excès de réactif : l'addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique fait reparaître le précipité initial.

L'azotite de potasse est sans action. (Voyez *Cobalt.*)

Or.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité noir de sulfure soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

En solution acide le sulfate et le chlorure ferreux réduisent les sels d'or à l'état métallique.

L'acide oxalique produit, lentement à froid, rapidement à chaud, dans les sels d'or, une coloration verte suivie bientôt d'un dépôt d'or métallique.

Platine.

L'hydrogène sulfuré, dans la solution maintenue aux environs de l'ébullition, précipite les sels de platine à l'état de sulfure noir. D'après M. Riban, ce sulfure est presque totalement insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque lorsque ce métal est seul ; mais en présence des sulfures des métaux du même groupe, étain, arsenic, antimoine, le sulfure de platine est soluble en proportions notables dans le sulfhydrate alcalin.

Les chlorures de potassium et d'ammonium, surtout en présence de l'alcool, donnent avec les sels d'or un précipité cristallin jaune de chloroplatinate de potassium ou d'ammonium.

L'acide oxalique est sans action sur les sels de platine.

Le formiate de soude et l'hydrate de chloral, en solution alcaline, réduisent les sels de platine à l'ébullition, avec dépôt d'une poudre noire de platine métallique.

Plomb.

L'acide chlorhydrique donne avec les sels de plomb un précipité cristallin blanc, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité noir de sulfure de plomb, insoluble dans les sulfures alcalins.

L'acide sulfurique et les sulfates, surtout en présence de l'alcool, donnent avec les sels de plomb un précipité blanc de sulfate soluble dans la potasse, la soude, l'acétate et le tartrate d'ammoniaque.

L'iodure de potassium donne un précipité jaune d'iodure de plomb, se déposant de sa solution dans l'eau bouillante en belles paillettes jaunes d'or.

Le chromate de potasse donne un précipité jaune de chromate de plomb soluble dans la potasse et la soude caustique.

Potassium.

L'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, les carbonates et les bases alcalines ne donnent pas de réaction avec les sels de potassium.

En présence de l'alcool, le chlorure de platine donne un précipité jaune de chloroplatinate de potasse.

Dans une solution concentrée d'un sel de potassium, l'acide tartrique et le sulfate d'alumine, en solution très concentrée, donnent le premier un précipité cristallin de bitartrate de potasse, le second un précipité cristallin d'alun. Ces précipitations sont favorisées par une vive agitation.

NOTA. — Les sels de potassium colorent en violet la flamme d'un bec Bunsen.

Sodium.

L'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, les carbonates et les bases alcalines sont sans action sur les sels de sodium.

L'acide tartrique, le sulfate d'alumine, le chlorure de platine sont sans action sur ces sels.

NOTA. — Les sels de sodium colorent en jaune la flamme du bec Bunsen.

Strontium.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipitent pas les sels de strontium.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité blanc de carbonate de strontium soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de chaux donne, au bout d'un certain temps, un précipité de sulfate de strontium.

NOTA. — Les sels de strontium colorent en rouge pourpre la flamme du bec Bunsen.

Zinc.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur les solutions acides des sels de zinc : il les précipite complètement à

l'état de sulfure blanc en présence d'une quantité suffisante d'acétate de soude.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne le même précipité blanc de sulfure, insoluble dans un excès de réactif.

La potasse et l'ammoniaque donnent un précipité blanc d'hydrate, soluble dans un excès de réactif.

II

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES ACIDES

I° ACIDES MÉTALLOÏDIQUES

Acide azoteux (AzO^3H).

Donne des sels appelés azotites ou nitrites.

Dans les solutions d'azotites, le nitrate d'argent donne un précipité blanc soluble, surtout à chaud, dans un excès d'eau.

Les acides produisent un dégagement de vapeurs rutilantes.

L'iodure de potassium additionné d'un peu d'empois d'amidon se colore en bleu dans la solution d'un azotite après addition d'un peu d'acide acétique.

La réaction du sulfate ferreux, indiquée plus loin, se produit également avec les azotates.

Acide azotique (AzO^3H) **ou nitrique.**

Donne des sels appelés azotates ou nitrates.

L'azotate d'argent est sans action sur les dissolutions d'azotates.

L'iodure de potassium amidonné est sans action également.

Un azotate chauffé avec un peu d'acide sulfurique en

Dans une solution concentrée d'un sel de potassium, l'acide tartrique et le sulfate d'alumine, en solution très concentrée, donnent le premier un précipité cristallin de bitartrate de potasse, le second un précipité cristallin d'alun. Ces précipitations sont favorisées par une vive agitation.

NOTA. — Les sels de potassium colorent en violet la flamme d'un bec Bunsen.

Sodium.

L'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, les carbonates et les bases alcalines sont sans action sur les sels de sodium.

L'acide tartrique, le sulfate d'alumine, le chlorure de platine sont sans action sur ces sels.

NOTA. — Les sels de sodium colorent en jaune la flamme du bec Bunsen.

Strontium.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipitent pas les sels de strontium.

Le carbonate d'ammoniaque donne un précipité blanc de carbonate de strontium soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de chaux donne, au bout d'un certain temps, un précipité de sulfate de strontium.

NOTA. — Les sels de strontium colorent en rouge pourpre la flamme du bec Bunsen.

Zinc.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur les solutions acides des sels de zinc : il les précipite complètement à

l'état de sulfure blanc en présence d'une quantité suffisante d'acétate de soude.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne le même précipité blanc de sulfure, insoluble dans un excès de réactif.

La potasse et l'ammoniaque donnent un précipité blanc d'hydrate, soluble dans un excès de réactif.

II

CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES ACIDES

I° ACIDES MÉTALLOÏDIQUES

Acide azoteux (AzO^2H).

Donne des sels appelés azotites ou nitrites.

Dans les solutions d'azotites, le nitrate d'argent donne un précipité blanc soluble, surtout à chaud, dans un excès d'eau.

Les acides produisent un dégagement de vapeurs rutilantes.

L'iodure de potassium additionné d'un peu d'empois d'amidon se colore en bleu dans la solution d'un azotite après addition d'un peu d'acide acétique.

La réaction du sulfate ferreux, indiquée plus loin, se produit également avec les azotates.

Acide azotique (AzO^3H) **ou nitrique.**

Donne des sels appelés azotates ou nitrates.

L'azotate d'argent est sans action sur les dissolutions d'azotates.

L'iodure de potassium amidonné est sans action également.

Un azotate chauffé avec un peu d'acide sulfurique en

présence de la tournure de cuivre dégage des vapeurs rutilantes.

Si à de l'acide sulfurique concentré additionné d'un peu de sulfate ferreux pulvérisé, on ajoute une ou plusieurs gouttes de la solution d'un azotite ou d'un azotate, on voit apparaître une coloration qui peut varier du rose tendre en passant par le violet jusqu'au brun foncé suivant la concentration de la solution du sel mis à l'essai.

Acide borique (BoO^3H^3).

Donne des sels appelés borates.

L'acide borique ou les borates additionnés d'acide sulfurique colorent en vert la flamme de l'alcool ou d'un bec Bunsen.

Un papier imbibé d'une solution de curcuma, trempé dans la dissolution d'un borate additionnée d'acide chlorhydrique, puis séché à 100°, se colore en brun foncé.

Acide bromhydrique (BrH).

Cet acide donne des sels appelés bromures.

L'azotate d'argent produit dans la solution des bromures un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'acide azotique, moins facilement soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent.

L'eau de chlore déplace le brome des composés bromurés. L'éther et le sulfure de carbone, agités ensuite avec la solution ainsi traitée, enlèvent le brome mis en liberté en formant une couche fortement colorée en rouge brun.

Un bromure, chauffé avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, émet des vapeurs rouges abondantes de brome.

Acide chlorhydrique (ClH).

Cet acide donne des sels appelés chlorures.

L'azotate d'argent donne avec les chlorures un précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'acide azotique, très soluble dans l'ammoniaque. Abandonné à la lumière, ce précipité se colore d'abord en violet, puis en noir.

Le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique chauffés avec un chlorure donnent un dégagement de chlore gazeux, de couleur verte, qui colore en bleu une solution d'iodure de potassium amidonné, ou un papier, dit ioduré, obtenu en trempant du papier non collé dans cette solution d'iodure amidonné et en le faisant ensuite sécher.

Le bichromate de potasse, additionné d'un chlorure et d'acide sulfurique concentré, dégage par la chaleur des vapeurs d'une couleur rouge intense d'acide chlorochromique.

Acide hypochloreux (ClOH).

Cet acide donne naissance aux hypochlorites ou chlorures décolorants.

Les acides décomposent les hypochlorites avec dégagement de chlore.

La solution d'indigo est rapidement décolorée par les hypochlorites surtout en présence des acides.

Acide chlorique (ClO^3H).

Cet acide donne naissance à des sels appelés chlorates.

L'azotate d'argent ne donne pas de précipité avec les solutions des chlorates.

La solution d'indigo n'est décolorée par les chlorates que par addition d'un peu d'acide sulfurique étendu et de sulfite de soude.

Acide fluorhydrique (FlH).

Donne des sels appelés fluorures.

L'azotate d'argent ne donne pas de précipité dans la solution des fluorures alcalins.

Le chlorure de baryum donne un précipité de fluorure soluble dans un excès d'acide chlorhydrique et azotique.

Chauffés avec de l'acide sulfurique dans une capsule de platine, les fluorures dégagent de l'acide fluorhydrique qui corrode une lame de verre.

Acide iodhydrique (IH).

Cet acide donne des sels appelés iodures.

L'azotate d'argent donne avec les iodures un précipité jaune insoluble dans l'acide azotique, se dissolvant très difficilement dans l'ammoniaque.

L'eau de chlore et l'azotite de potassium acide mettent en liberté l'iode des iodures ; cet iode colore en bleu la solution d'amidon ou en rouge violet plus ou moins foncé quelques gouttes de sulfure de carbone agité avec le liquide après la réaction.

Un iodure chauffé avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse dégage des vapeurs violettes d'iode libre.

Acide iodique (IO^3H).

Donne des sels appelés iodates.

Le chlorure de baryum donne dans les solutions d'iodate un précipité blanc cristallin, soluble dans l'acide azotique.

L'hydrogène sulfuré décompose les iodates en donnant du soufre et de l'iode libre qui colore en bleu l'empois d'amidon. Un excès d'hydrogène sulfuré fait disparaître

la coloration et le liquide donne alors les réactions des iodures.

L'acide sulfureux donne une réaction analogue, sans mise en liberté de soufre libre.

Acide phosphorique ordinaire ou orthophosphorique (PO^4H^3).

Cet acide donne des sels appelés orthophosphates ou simplement phosphates.

L'azotate d'argent donne avec les orthophosphates un précipité jaune clair soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique.

Le sulfate de magnésie additionné de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque donne par agitation et repos un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

L'acide orthophosphorique libre ne coagule pas l'albumine de l'œuf étendue d'eau.

Le molybdate d'ammoniaque additionné d'acide azotique donne, par une douce chaleur, un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque soluble dans l'ammoniaque.

Acide pyrophosphorique ($P^2O^7H^4$).

Donne des sels appelés pyrophosphates.

L'azotate d'argent donne un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique.

Le sulfate de magnésie donne un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

L'acide libre, ou un pyrophosphate additionné d'un peu d'acide acétique, ne coagule pas la solution d'albumine.

Acide métaphosphorique (PO^3H).

Donne des sels appelés métaphosphates.

L'azotate d'argent donne encore un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique; mais la solution d'acide libre ou d'un métaphosphate additionnée d'acide acétique coagule la solution d'albumine, contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'acide pyrophosphorique.

Acide silicique $Si(OH)^4$.

Donne des sels appelés silicates; nous ne nous occuperons ici que des silicates solubles dans l'eau, un chapitre spécial étant consacré à l'analyse des silicates solubles et insolubles dans les acides.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique donnent avec les silicates solubles un précipité de silice gélatineux. — Si la liqueur est très étendue, le précipité n'apparaît que par addition d'un peu d'ammoniaque.

Le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure de sodium, le chlorure de magnésium donnent également un précipité gélatineux avec les silicates solubles, même dans les dissolutions étendues : dans ce dernier cas, le chlorure de sodium précipite seulement au bout de quelques heures.

Acide sulfhydrique (H^2S).

Donne des sels appelés sulfures : les uns sont solubles, les autres insolubles; tous sous l'influence des acides dégagent de l'hydrogène sulfuré reconnaissable à son odeur, et à sa facilité de noircir l'argent, ainsi qu'aux précipités qu'il donne avec les diverses solutions métalliques.

Acide hyposulfureux ($S^2O^3H^2$).

Donne des sels appelés hyposulfites.

Traités par les acides les hyposulfites donnent un dégagement de gaz sulfureux avec dépôt de soufre.

L'azotate d'argent et l'acétate ou l'azotate de plomb donnent un précipité blanc d'hyposulfite soluble dans un excès des réactifs. Ce précipité se transforme rapidement en un dépôt noir de sulfure d'argent ou de plomb.

Le perchlorure de fer donne une coloration violette qui disparaît rapidement à froid.

Acide sulfureux (SO^3H^2).

Donne des sels appelés sulfites.

Les acides dégagent, par réaction sur les sulfites, du gaz sulfureux, mais sans dépôt de soufre.

L'acide sulfureux libre et les sulfites décolorent rapidement le permanganate de potassium.

Le perchlorure de fer colore les sulfites en rouge foncé : cette coloration persiste à froid pendant quelque temps.

L'azotate d'argent donne d'abord un précipité blanc qui par la chaleur se transforme en un dépôt d'argent métallique.

Acide sulfurique (SO^4H^2).

Donne des sels appelés sulfates : les uns solubles dans l'eau, les autres insolubles dans l'eau et les acides.

Le caractère général des sulfates solubles est leur précipitation à l'état de sulfate insoluble dans les acides par les sels de baryum.

Les sulfates insolubles chauffés au rouge avec du charbon dans un creuset ou un petit tube de verre sont ramenés à l'état de sulfures. Ils se transforment en sul-

fates solubles, par double décomposition, si on les fond dans un creuset de platine, au rouge, avec du carbonate de soude ou de potasse desséché.

2° ACIDES MÉTALLIQUES

Acide chromique (CrO^4H^2).

Cet acide donne naissance aux sels appelés chromates neutres et bichromates. Par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique les bichromates ne changent pas de couleur ; les chromates neutres, au contraire, prennent une coloration rouge orangé.

L'hydrogène sulfuré produit avec les chromates un précipité vert d'oxyde de chrome mélangé de soufre.

Le chlorure de baryum donne un précipité jaunâtre de chromate de baryte soluble dans l'acide azotique.

L'azotate d'argent donne un précipité rouge foncé de chromate d'argent soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque.

L'acétate de plomb donne un précipité jaune de chromate de plomb soluble dans la potasse.

Si l'on traite un chromate par de l'eau oxygénée et qu'on agite la solution avec de l'éther, on voit ce dernier former une couche colorée en bleu. Cette couleur disparaît rapidement.

L'acide sulfureux donne une coloration verte.

Acide manganique (MnO^4H^2) **et permanganique** (MnO^4H).

L'acide manganique donne des sels appelés manganates.

Les manganates alcalins, généralement de couleur verte, se transforment en permanganates par l'action des acides ; ils prennent alors une coloration rouge violacée

Les permanganates donnent avec l'hydrogène sulfuré un précipité de sulfure mélangé de soufre.

La potasse ramène la couleur verte des manganates.

L'acide sulfureux ou le sulfate ferreux décolore les permanganates.

3° ACIDES ORGANIQUES

Acide acétique ($C^2O^2H^4$).

Donne des sels appelés acétates.

Les acétates, chauffés avec l'acide sulfurique, dégagent des vapeurs d'acide acétique à odeur rappelant le vinaigre.

Les sels de fer au maximum donnent une coloration rouge et un précipité gélatineux par l'ébullition.

Acide carbonique (CO^3H^2).

Donne des sels appelés carbonates. CO^2 est l'anhydride carbonique ($CO^2 + H^2O = CO^3H^2$).

Les carbonates donnent par l'action des acides un dégagement d'anhydride carbonique qui trouble l'eau de chaux, l'eau de baryte.

Acide cyanhydrique (CAzH).

Donne des sels appelés cyanures.

Les acides donnent avec les cyanures un dégagement d'acide cyanhydrique dont l'odeur est celle des amandes amères.

L'azotate d'argent donne un précipité blanc caillebotté soluble dans l'ammoniaque.

Si à une dissolution de cyanure on ajoute quelques gouttes de potasse, puis un mélange de sel ferreux et ferrique et enfin de l'acide chlorhydrique, on a le précipité de bleu de Prusse.

Acide oxalique ($C^2O^4H^2$).

Donne des sels appelés oxalates.

Les sels de chaux donnent avec les oxalates un précipité blanc soluble dans les acides chlorhydrique, azotique, insoluble dans l'acide acétique.

Le chlorure d'or donne un dépôt d'or métallique.

III

RECHERCHE DE LA BASE D'UN SEL SOLUBLE DANS L'EAU

Cette méthode est une simplification de la méthode générale d'analyse étudiée plus loin : elle permet de reconnaître rapidement la nature d'un réactif ou d'un sel dont l'étiquette s'est perdue, ainsi qu'il arrive fréquemment dans les laboratoires.

On opérera, sur le réactif ou la dissolution du sel, en suivant les indications suivantes :

1. — A l'aide d'un papier de tournesol on examinera si la liqueur est : 1° acide; 2° basique ou neutre.

1° Cas d'une liqueur acide.

On traite une petite quantité de la liqueur par un excès d'eau : on peut avoir un précipité blanc.

On traite alors la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré : si on a un précipité noir c'est qu'on est en présence d'un sel de *cuivre* au minimum ou d'un sel de *bismuth*.

Dans le cas du cuivre, une addition d'ammoniaque à la liqueur primitive donnera un précipité soluble dans un

excès de réactif; la liqueur ainsi obtenue bleuira rapidement à l'air.

Dans le cas du bismuth, la liqueur primitive précipitera en blanc par l'ammoniaque; le précipité obtenu est insoluble dans un excès de réactif.

Si le précipité obtenu précédemment par le courant d'hydrogène sulfuré est de couleur jaune orangé, c'est qu'on est en présence d'un sel d'*antimoine*.

2° Cas d'une liqueur basique ou neutre.

On ajoute à la liqueur quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On peut avoir : (*a*) un précipité blanc; (*b*) pas de précipité.

a). CAS DU PRÉCIPITÉ BLANC

On porte la liqueur à l'ébullition.

Si le précipité se dissout, c'est qu'on est en présence d'un sel de *plomb*.

Si le précipité ne se dissout pas, on ajoute un excès d'ammoniaque; si le précipité se dissout, on a affaire à un sel d'*argent;* si le précipité noircit, on se trouve en face d'un sel de *mercure* au minimum.

b). CAS OU IL N'Y A PAS DE PRÉCIPITÉ PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Si la liqueur est neutre ou alcaline, on l'acidule légèrement par l'acide chlorhydrique et on fait passer, jusqu'à refus, un courant d'hydrogène sulfuré. On a : 1° un précipité; 2° on n'a pas de précipité.

1° Cas d'un précipité par l'hydrogène sulfuré. — On jette le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, puis on met une partie dans le fond d'un tube à essai avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et on

chauffe légèrement pendant quelques instants : (*a*) le précipité se dissout ; (*b*) le précipité ne se dissout pas.

a. Le précipité se dissout. — Si ce précipité est de couleur noire, on est en présence de l'or ; dans ce cas la liqueur primitive est jaune ; elle donne un dépôt d'or métallique avec l'acide oxalique.

Si le précipité est brun chocolat, on est en présence d'un sel d'*étain au minimum*. Dans ce cas la liqueur primitive est incolore, elle précipite en blanc par le bichlorure de mercure.

Si le précipité est jaune, on essaie sa solubilité dans le carbonate d'ammoniaque. S'il est soluble dans ce véhicule, c'est qu'on est en face de l'*arsenic* ; s'il y est insoluble, c'est qu'on a affaire à un sel d'*étain au maximum*.

b. Le précipité ne se dissout pas. — Si la liqueur primitive est jaune, on est en présence du *platine*. On essaiera alors les caractères des sels de ce métal.

Si la liqueur est bleue, on est en présence d'un sel de *cuivre* au maximum.

Si la liqueur est incolore, on examinera la couleur du précipité par l'hydrogène sulfuré. Si le précipité est de couleur noire, le métal est le *mercure* ; si cette couleur est jaune, le métal est du *cadmium*.

2° ***Cas où il n'y a pas de précipité par l'hydrogène sulfuré.*** — A la liqueur primitive on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque sans s'occuper du précipité produit par cette addition, puis enfin un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Ce dernier réactif produit (α) un précipité, (β) ne produit pas de précipité.

α. On a un précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. — On le jette sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante.

(*a*). Si le précipité est noir, soluble à froid et rapidement dans l'acide chlorhydrique, le métal est le *fer*.

Si le précipité est noir, insoluble dans l'acide chlorhydrique froid, le métal est du *nickel* si la liqueur primitive est verte ; c'est du *cobalt* si la liqueur primitive est rose ou rouge suivant la concentration.

(*b*). Si le précipité est blanc, on ajoute à la liqueur primitive de l'ammoniaque ; si ce réactif produit un précipité soluble dans un excès, on est en présence du *zinc*, si le précipité est persistant on est en présence de l'*aluminium*.

(*c*). Si le précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque est rose ou mieux couleur chair, le métal est le *manganèse*.

(*d*). Si le précipité est de couleur verte, le métal est le *chrome*.

β. On n'a pas de précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. — Si le sulfhydrate d'ammoniaque n'a pas produit de précipité on traite une autre partie de la liqueur primitive par un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque, et du carbonate d'ammoniaque en excès. On peut : 1° avoir un précipité blanc ; 2° ne pas avoir de précipité.

1° Cas du précipité blanc par le carbonate d'ammoniaque. — On ajoute à la liqueur primitive quelques centimètres cubes de la solution de sulfate de calcium.

Si on a un précipité immédiat, le métal est du *baryum* et la liqueur colore en vert la flamme d'un bunsen.

Si le précipité n'apparaît qu'après quelque temps, le métal est le *strontium* et la liqueur colore en rouge pourpre la flamme d'un bunsen.

Si le sulfate de chaux ne donne pas de précipité, le métal est le *calcium* et la liqueur colore en rouge orangé la flamme d'un bunsen.

2° *Cas où il n'y a pas de précipité par le carbonate d'ammoniaque.* — On ajoute à la liqueur primitive de l'ammoniaque en excès, du phosphate de sodium et on agite vivement pendant quelques instants; si on a un précipité cristallin, le métal est le *magnésium*.

CAS OU TOUS LES RÉACTIFS PRÉCÉDENTS N'ONT PAS DONNÉ DE PRÉCIPITATION

On prélève quelques centimètres cubes de la liqueur primitive, on y ajoute de la chaux éteinte ou de la potasse ou de la soude et on chauffe; lorsque le liquide est arrivé à l'ébullition, on présente à la vapeur qui se dégage un papier de tournesol rouge : s'il bleuit, le métal est l'*ammonium*. Dans ce cas les vapeurs donnent des fumées épaisses en présence de l'acide chlorhydrique.

S'il n'y a pas de dégagement d'ammoniaque, on essaie la coloration produite par la liqueur dans la flamme d'un bec de Bunsen.

Si cette coloration est rouge pourpre : *lithium*.

Si cette coloration est jaune : *sodium*.

Si cette coloration est violette : *potassium*.

NOTA. — Lorsque la détermination du métal aura été ainsi faite, il y aura lieu de vérifier sa présence par les réactions de ses sels données dans le chapitre précédent.

IV

MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE QUALITATIVE

1° RECHERCHE DES BASES

Le problème le plus général que le chimiste peut avoir à résoudre en analyse qualitative, se pose de la façon sui-

vante : étant donnée une substance minérale quelconque, liquide ou solide, trouver les éléments dont elle est composée. Nous ne parlons, bien entendu, que des éléments qui se rencontrent le plus ordinairement dans le laboratoire de chimie industrielle.

La résolution de la question comprend les trois divisions suivantes : 1° essais préliminaires; 2° dissolution de la substance dans le cas où elle est solide; 3° analyse proprement dite.

1° Essais préliminaires.

Lorsque la substance à analyser est solide, elle peut se présenter en poudre entièrement mélangée ou en morceaux. Dans ce dernier cas un échantillon convenablement choisi sera divisé mécaniquement soit au mortier de porcelaine ou d'agate (fig. 15) si la substance est assez

Fig. 15. — Mortier d'agate.

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 16. — Mortier d'Abich.

friable, soit au mortier d'Abich si elle est plus dure (fig. 16).

Le mortier d'Abich est formé par un cylindre creux, en acier, dans lequel on introduit la substance à porphyriser; un cylindre plein, également en acier, pénètre à frottement doux à l'intérieur du premier. En frappant à coups de marteau sur le cylindre plein on réduit facilement en poudre les substances les plus dures qui puissent être présentées à l'analyse.

La division mécanique de la substance étant faite celle-ci peut être soumise aux essais préliminaires.

Si le produit à analyser est liquide, ces essais seront faits sur le produit solide laissé par évaporation d'une certaine quantité de la solution.

Les essais préliminaires ont pour but d'éclairer la marche systématique de l'analyse en décelant, à l'avance, au moyen de certaines réactions par la voie sèche, la présence de quelques acides et métaux. Ils se divisent en 3 parties principales : 1° essais au petit tube fermé; 2° essais au chalumeau sur le charbon; 3° essais au chalumeau avec la perle de borax.

Pour ne pas perdre de vue le but de cet ouvrage, nous ne parlerons ici que des essais les plus nécessaires.

Essais au petit tube fermé. — C'est un tube de verre ordinaire de 8 millimètres environ de diamètre extérieur, de 10 centimètres de longueur soufflé légèrement en boule à son extrémité inférieure (fig. 17). On pourra, au moyen d'un tube de caoutchouc, adjoindre à ce tube de verre un tube à dégagement dans le cas où on voudrait étudier le gaz mis en liberté par l'action de la chaleur sur les substances examinées.

Fig. 17. Petit tube.

Premier essai. — Une petite quantité de la substance étant introduite dans le petit tube, celui-ci est chauffé sur un bec Bunsen. On observe alors s'il y a un dégagement d'eau, si cette eau est neutre, alcaline ou acide : la présence de l'eau indiquera qu'on est en face d'un sel ou d'un oxyde hydraté.

On pourra avoir également un sublimé. Si ce sublimé est jaune il pourra être formé par du soufre et du sulfure d'arsenic.

Si le sublimé est blanc il indiquera qu'on est en pré-

sence de sels volatils : chlorures de mercure, acide arsénieux, chlorhydrate d'ammoniaque.

Si le sublimé est noir il indiquera la présence d'une substance facilement décomposable par la chaleur en donnant un métal qui pourra être le mercure ou l'arsenic.

Nota. — Dans chacun de ces cas on pourra, au moyen d'un trait de lime, séparer le sublimé de la substance et se livrer alors à quelques essais qualitatifs qui indiqueront rapidement la nature du produit volatilisé.

On notera également les changements de couleur de la substance : ainsi l'oxyde de zinc est jaune à chaud, blanc à froid; les matières organiques laissent un résidu de charbon, etc.

On pourra également observer les dégagements de gaz ou de vapeurs.

Deuxième essai. — La substance sera mélangée à de l'acétate de soude et chauffée au petit tube : si elle répand alors des fumées épaisses, d'odeur fortement alliacée, c'est qu'on est en présence de l'arsenic, car ces vapeurs sont celles du composé appelé cacodyle.

Fig. 18.
Chalumeau.

Essais au chalumeau sur le charbon. — Le chalumeau (fig. 18) devra avoir autant que possible une extrémité en platine. On s'en servira au moyen d'une bougie et on s'exercera à produire une flamme oxydante ou réductrice.

On produit une flamme oxydante en plaçant l'extrémité du chalumeau au-dessus de la mèche, dans le milieu de la flamme et en soufflant de façon à produire un cône allongé. La partie incolore de la flamme, vers l'extrémité de la pointe en *a*, du cône est une flamme oxydante (fig. 19).

On produit une flamme réductrice en plaçant l'extrémité du chalumeau au niveau supérieur de la mèche, non plus au milieu de la flamme, mais un peu vers la droite.

Fig. 19. — Flamme oxydante.

On souffle de façon à produire une flamme plus courte que la précédente : cette flamme renferme alors inté-

Fig. 20. — Flamme réductrice.

rieurement en *b*, un cône éclairant qui est la partie réductrice (fig. 20).

On choisira alors un morceau de charbon léger, bien régulier, sans nœuds ni crevasses, et au moyen d'un canif ou d'une fraise (fig. 21), on y creusera une petite cavité; dans cette cavité on placera un peu de la subs-

tance préalablement broyée avec du carbonate de soude et un corps réducteur comme le cyanure de potassium. On chauffera ensuite dans la flamme réductrice.

Quelquefois, on verra apparaître autour de la cavité un enduit de couleur blanche ou jaune, accompagné ou non de globules métalliques fondus.

Fig. 21. Fraise.

Si l'enduit est jaune à chaud, blanc à froid, sans grains métalliques, on doit se douter de la présence du zinc.

Si on a des grains métalliques avec enduit jaune et si ces grains métalliques sont malléables, laissent une trace sur le papier, on sera en présence du plomb.

Si l'enduit est blanc et les grains métalliques cassants, la substance pourra renfermer de l'antimoine.

Si on n'a pas d'enduit, les grains métalliques obtenus pourront être rouges dans le cas du cuivre, blancs dans le cas de l'étain, etc.

Enfin, si on n'a ni enduit ni grains métalliques, on pulvérisera la substance contenue dans la cavité après chauffage et on y promènera un barreau aimanté; les parties attirables à l'aimant pourront renfermer du fer, du nickel ou du cobalt.

Nota.— Les granules métalliques obtenus pourront être soumis à l'action des acides : on examinera la couleur de la solution ainsi obtenue et on se livrera à quelques essais indiqués précédemment. On pourra par ce moyen obtenir d'utiles renseignements.

Essais au chalumeau avec la perle de borax. — Un fil de platine libre ou soudé dans un tube de verre (fig. 22), est recourbé à son extrémité de façon à former un petit œillet. On porte cet œillet au rouge et on le plonge dans de la poudre fine de borax; il se fixe ainsi

une petite quantité de sel qu'on chauffe de nouveau jusqu'à ce que, après fusion et refroidissement, on ait obtenu une perle absolument limpide. Cette perle, sur laquelle on place une parcelle de la substance à

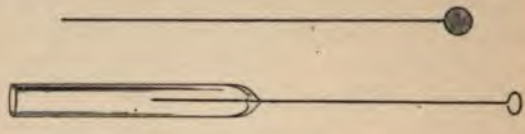


Fig. 22. — Fil de platine.

étudier, est chauffée successivement dans la flamme oxydante et dans la flamme réductrice. Elle prend alors, pour les métaux les plus importants, les couleurs suivantes :

	FLAMME OXYDANTE	FLAMME RÉDUCTRICE
Etain		Perle rouge opaque lorsque la perle est enduite d'un sel de cuivre.
Cuivre	Bleue	Rouge opaque surtout par addition d'un peu de chlorure stanneux.
Manganèse	Violette à chaud. Améthyste à froid.	Incolore.
Nickel	Violette à chaud. Brune à froid.	Grise.
Cobalt	Bleue	Bleue.
Fer	Presque incolore à froid.	Vert bouteille.
Chrome	Vert émeraude	Vert émeraude.

Nota. — Il faut, dans la plupart des cas, surtout avec les sels de manganèse et de cobalt, chauffer la perle avec une quantité aussi faible que possible de substance sous peine d'avoir des couleurs trop foncées pour qu'on puisse les distinguer.

Essai au chalumeau avec la perle de sel de phosphore. — Ce sel est un phosphate double de sodium et d'ammonium qui, soumis à l'action de la chaleur, donne une perle de métaphosphate capable de dissoudre quelques oxydes métalliques en donnant des colorations diverses. Nous ne nous étendrons pas ici sur ces colorations et nous renverrons pour cela le lecteur aux traités spéciaux; nous ne parlerons ici que de l'essai le plus intéressant : la recherche de la silice. Si en effet on chauffe une perle de sel de phosphore additionnée de silice, celle-ci ne se dissout pas; si c'est à un silicate que l'on s'adresse, la base dont il est formé se dissout le plus généralement dans le sel de phosphore, en laissant un résidu de silice. Dans les deux cas, présence de la silice ou d'un silicate, on verra après refroidissement se profiler dans la perle, le résidu qu'on nomme le squelette de la silice.

Essais de coloration de la flamme. — Nous plaçons ici les colorations données par les sels de certains métaux, quoiqu'on les fasse généralement avec la dissolution des produits à analyser. On peut aussi opérer avec la substance délayée dans un peu d'acide chlorhydrique.

La flamme du bec Bunsen étant incolore, on y porte le fil de platine bien nettoyé préalablement et trempé dans la solution à essayer. Les métaux ci-dessous indiqués donnent les colorations suivantes :

Sodium	Coloration	jaune.
Potassium.	—	violette.
Strontium	—	rouge pourpre.
Calcium.	—	rouge orangé.
Baryum.	—	verte.
Lithium.	—	rouge.
Chlorure de cuivre. .	—	bleue.
Acide borique	—	verte.

2° Dissolution des substances solides soumises à l'analyse.

Les essais préliminaires étant faits et leurs indications étant soigneusement notées, on procédera à l'examen de la solubilité de la substance à analyser dans les différents réactifs.

Action de l'eau. — On essaiera d'abord si la substance est soluble dans l'eau, partiellement ou totalement.

Si elle est totalement soluble, on procédera directement à l'analyse sur la solution ainsi obtenue.

Si elle est soluble partiellement (ce qu'on verra facilement en évaporant à sec une goutte de la liqueur), on épuisera complètement la substance par l'eau bouillante ; la liqueur obtenue sera examinée à part, le résidu insoluble sera soumis à l'action des acides.

Action des acides. — La substance à analyser ou le résidu insoluble dans l'eau sera soumis successivement à l'action de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique et de l'eau régale (1 partie d'acide azotique mélangée à 3 ou 4 parties d'acide chlorhydrique).

Fig. 23. — Tube pour l'étude des dégagements gazeux.

Pour cela une petite quantité de la substance réduite en poudre fine sera placée au fond d'un tube à essai et recouverte d'acide, puis chauffée légèrement. Le tube à essai pourra être facilement fermé par un bouchon muni d'un tube à dégagement de façon à pouvoir étudier la nature des gaz mis en liberté par la réaction (fig. 23).

Pendant l'attaque à l'acide chlorhydrique, on observera

s'il y a un dégagement gazeux et si ce gaz est : 1° de l'acide carbonique (trouble l'eau de chaux) ; 2° de l'acide sulfhydrique (odeur d'œufs pourris, coloration noire du papier à l'acétate de plomb) ; du chlore (coloration bleue du papier ioduré amidonné), on aura ainsi un indice de la présence des carbonates, des sulfures, de certains oxydes comme MnO^2.

Pendant l'attaque à l'acide azotique on pourra également observer la formation de certains précipités blancs : acide métastannique, acide antimonique dans le cas de la présence des composés d'étain et d'antimoine.

Substances insolubles dans l'eau et les acides. — La substance à analyser peut être insoluble dans l'eau et les acides : on a affaire dans ce cas à un produit ou à un mélange de certains produits dont nous étudierons le mode d'analyse lorsque nous aurons fait connaître la méthode générale de séparation des différents métaux.

3° Analyse proprement dite.

RECHERCHE ET SÉPARATION DES DIFFÉRENTS MÉTAUX

Les recherches analytiques seront toujours faites sur une partie seulement de la liqueur obtenue par dissolution de la substance dans l'eau ou dans les acides, une autre partie étant toujours mise de côté pour parer aux accidents inévitables et pour effectuer quelques essais spéciaux dont nous parlerons dans le cours de ce développement.

Essai préliminaire. — Notre but étant de donner au lecteur une méthode simplifiée, nous pensons qu'elle le sera d'autant plus qu'avant de se livrer aux essais définitifs on connaîtra ou soupçonnera la présence, parmi les

métaux contenus dans la substance à analyser, du plus grand nombre possible d'entre eux. C'est pourquoi lorsque la substance à analyser sera soluble dans l'eau ou dans l'acide azotique, nous conseillons de faire encore l'essai préliminaire suivant.

A une petite quantité de la liqueur on ajoutera une goutte d'acide chlorhydrique, s'il y a formation d'un précipité blanc, on ajoutera de l'acide chlorhydrique jusqu'à précipitation complète ; on pourra ainsi avoir précipité les chlorures des métaux suivants :

Plomb.
Argent.
Mercure (au minimum).

On jettera le précipité sur un filtre, et lorsqu'il sera égoutté complètement on le lavera à l'eau bouillante.

La liqueur filtrée contiendra le *plomb* à l'état de chlorure. On caractérisera alors facilement ce métal.

On lavera ensuite à l'ammoniaque le précipité resté sur le filtre ; on dissoudra ainsi le chlorure d'argent. La liqueur ammoniacale, acidulée par l'acide chlorhydrique, et traitée par une lame de zinc, donnera un précipité d'argent métallique, qui, redissous dans l'acide azotique, donnera une solution d'azotate dans laquelle on reconnaîtra facilement la présence de l'*argent*.

Enfin, si le précipité resté sur le filtre a noirci pendant le lavage à l'ammoniaque, c'est que la liqueur contenait un sel de *mercure* au minimum.

L'addition d'acide chlorhydrique pourra, dans certains cas où la liqueur est neutre ou alcaline, donner naissance à un précipité de soufre dans le cas de la présence des sulfures, polysulfures, hyposulfites alcalins ; dans le cas des hyposulfites il y aura dégagement de gaz sulfureux.

L'acide chlorhydrique pourra également donner un

précipité cristallin dans le cas de la présence d'une solution concentrée d'un sel de baryum ; il pourra également se précipiter des paillettes d'acide borique, de la silice gélatineuse, etc., etc. Nous renvoyons, comme nous le ferons toujours, le lecteur à l'étude des ouvrages spéciaux pour l'observation de ces cas qui ne rentrent pas dans le cadre de ce manuel.

CLASSIFICATION ANALYTIQUE DES MÉTAUX

En analyse chimique, les métaux sont classifiés en étudiant, sur les dissolutions de leurs sels, les réactifs suivants : 1° hydrogène sulfuré ; 2° sulfhydrate d'ammoniaque ; 3° carbonate d'ammoniaque. On range ainsi tous les métaux usuels dans les cinq groupes suivants :

1er *Groupe.* — Métaux qui sont précipités à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré, en présence des acides étendus, mais dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque : *Or, platine, arsenic, étain, antimoine.*

2e *Groupe.* — Métaux qui sont précipités à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré en présence des acides étendus, mais dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque : *plomb, mercure, platine, argent, bismuth, cuivre, cadmium.* Le platine est classé dans les deux groupes à la fois à cause de sa solubilité dans le sulfure ammonique lorsqu'il est accompagné de l'arsenic, étain, antimoine, suivant l'observation de M. Riban.

3e *Groupe.* — Métaux non précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution acide mais précipitables en solution neutre, à l'état d'oxydes et de sulfures, par le sulfhydrate d'ammoniaque : *aluminium et chrome* à l'état d'oxydes ; *fer, zinc, manganèse, cobalt et nickel* à l'état de sulfures.

4e *Groupe.* — Métaux dont les dissolutions salines ne sont pas précipitées par les réactifs précédents, mais le sont, à l'état de carbonates, par le carbonate d'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque : *baryum, strontium, calcium.*

5e *Groupe.* — Métaux dont les dissolutions salines ne sont pas précipitées par les réactifs précédents : *magnésium, potassium, sodium, ammonium.*

Pratique de l'analyse.

Supposons que, les essais préliminaires étant faits, nous ayons à reconnaître et à séparer tous les métaux précédemment classés, existant à l'état de dissolution dans la liqueur à analyser ; on opérera de la façon suivante :

Action de H^2S. — 1. On s'assurera que la liqueur est neutre ou acide ; si elle est neutre on l'acidulera légèrement par l'acide chlorhydrique, puis, en la maintenant à la température de 50-60°, on y fera passer jusqu'à refus un courant d'hydrogène sulfuré. (Nous disons à dessein : « jusqu'à refus ». Voir : *Emploi des réactifs.*) Le précipité obtenu sera jeté sur un filtre, lavé complètement à l'eau bouillante et la liqueur filtrée sera mise de côté pour être traitée plus tard par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Traitement du précipité obtenu par H^2S. — Une parcelle du précipité sera placée au fond d'un petit tube à essai avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et chauffée légèrement pendant quelques minutes ; si la dissolution est complète, on sera en présence des métaux du premier groupe seulement ; si tout ne se dissout pas, on filtrera et on acidulera par l'acide acétique la liqueur filtrée ; si on a une reprécipitation de sulfure, c'est que

la liqueur contient à la fois les métaux des deux premiers groupes.

2. Cet essai étant fait, si la présence des métaux des deux premiers groupes a été reconnue, on placera la totalité du précipité obtenu par H^2S dans une petite capsule de porcelaine, on le recouvrira de sulfhydrate d'ammoniaque et on maintiendra le tout à une douce chaleur pendant douze à quinze minutes ; puis on filtrera et on lavera complètement le résidu.

La liqueur filtrée (*a*) contiendra les sulfures des métaux du premier groupe ; le précipité restant (*b*) contiendra les sulfures des métaux du second groupe.

SÉPARATION DES MÉTAUX DU PREMIER GROUPE

Traitement de la liqueur (*a*). — On ajoute à cette liqueur de l'acide acétique jusqu'à réaction acide : on reprécipite ainsi les sulfures dissous ; on les jette sur un filtre et on les lave complètement, puis on les dissout dans un peu d'eau régale. La liqueur obtenue est rendue basique par la potasse ou la soude puis maintenue pendant quelques instants à l'ébullition avec du formiate de soude; on obtient ainsi un précipité composé de l'*or* et du *platine*, et une liqueur contenant l'arsenic, l'étain et l'antimoine.

Or et platine. — Le précipité contenant l'or et le platine est redissous dans l'eau régale. Si une portion de la solution traitée par le chlorhydrate d'ammoniaque ou le chlorure de potassium donne un précipité jaune cristallin, c'est qu'on est en présence du *platine*.

Si une autre portion de la même liqueur, traitée par l'acide oxalique ou le sulfate ferreux à chaud, donne un précipité métallique, c'est que cette liqueur contient également de l'or.

Arsenic, étain, antimoine. — La liqueur contenant l'arsenic, l'étain et l'antimoine est précipitée par H^2S, et les sulfures sont jetés sur un filtre et lavés.

On verse ensuite sur le filtre du carbonate d'ammoniaque, si la liqueur filtrée, additionnée d'acide acétique en léger excès donne un précipité jaune, c'est qu'elle a dissous du sulfure d'arsenic et que, par conséquent, la substance à analyser contenait de l'*arsenic*.

Le précipité, après lavage par le carbonate d'ammoniaque, débarrassé ainsi de l'arsenic, est dissous dans l'acide chlorhydrique puis traité par une lame de zinc ; on obtient un précipité qui est traité à nouveau par l'acide chlorhydrique concentré. Cet acide donne une solution qui contient l'*étain* et laisse un résidu formé par l'*antimoine* métallique insoluble dans cet acide, mais soluble dans l'eau régale.

Nota. — Il sera nécessaire, et nous le disons ici une fois pour toutes, de vérifier, dans les liqueurs contenant les métaux séparés, les caractères spéciaux des sels indiqués dans le chapitre précédent.

SÉPARATION DES MÉTAUX DU DEUXIÈME GROUPE

Le précipité de sulfure des métaux séparé de la partie soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque est dissous dans l'acide azotique et la liqueur est additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique. On a ainsi après filtration : 1° un précipité (*a*) contenant le plomb à l'état de sulfate, le platine et le mercure à l'état de sulfures ; 2° une liqueur (*b*) contenant l'argent, le bismuth, le cuivre et le cadmium.

Traitement du résidu (*a*). — Le résidu (*a*) est traité à une douce chaleur par le tartrate d'ammoniaque qui dissout le sulfate de plomb ; la liqueur filtrée, séparée

des sulfures de platine et de mercure, donne les caractères du *plomb*.

Mercure et platine. — Le précipité des sulfures séparés du plomb est desséché, puis placé dans l'ampoule du tube de la figure 24 et chauffé au rouge sombre ; il reste dans l'ampoule un résidu de *platine* métallique, le sulfure de mercure est décomposé, et le *mercure* métallique vient se déposer dans les parties froides du tube sous la forme d'un anneau (*a*). D'un trait de lime on peut séparer facilement les parties du tube contenant les métaux ; il n'y a plus qu'à dissoudre ces métaux dans l'eau régale pour vérifier leurs caractères distinctifs.

Fig. 24. — Tube pour la séparation du mercure et du platine.

Traitement de la liqueur (*b*). — La liqueur (*b*) est traitée par l'acide chlorhydrique, on précipite ainsi l'*argent* à l'état de chlorure.

Bismuth, cadmium et cuivre. — La liqueur séparée du chlorure d'argent est additionnée d'ammoniaque en excès ; si ce réactif donne un précipité blanc, c'est qu'on est en présence du *bismuth* ; si la liqueur s'est colorée en même temps en bleu céleste, c'est qu'elle contient du cuivre. Dans ce cas, après filtration, on ajoutera à la liqueur une solution de cyanure de potassium jusqu'à décoloration et on y fera passer un courant d'hydrogène sulfuré ; la formation d'un précipité jaune indiquera la présence du *cadmium* ; la liqueur séparée du sulfure jaune de cadmium et acidulée par l'acide chlorhydrique donnera un précipité noir de sulfure de *cuivre*.

Nota. — On remarquera que nous avons placé dans le deuxième groupe le plomb, le mercure et l'argent ; mais si l'essai préliminaire à l'acide chlorhydrique a donné un précipité, on pourra, si l'on veut, ne faire passer l'hydrogène sulfuré que dans la liqueur séparée de ce précipité et dans le deuxième groupe on n'aura plus à rechercher l'argent, mais seulement des traces de plomb entraîné à l'état de chlorure légèrement soluble et le mercure au maximum.

Nous rappelons encore une fois que le platine sera entraîné en partie dans le premier groupe s'il est accompagné des métaux de ce groupe.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque. — La liqueur séparée du précipité obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, d'ammoniaque et, sans s'occuper du trouble que ce dernier réactif peut produire, traitée par un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque. On précipitera ainsi :

1° Le fer, le manganèse, le zinc, le cobalt et le nickel à l'état de sulfures ; 2° l'aluminium et le chrome à l'état d'oxydes ; 3° les phosphates d'alumine, de chrome et des métaux alcalino-terreux : baryum, strontium, calcium, magnésium ; 4° les oxalates de baryum, strontium et calcium.

Dans le cas où il n'y a ni phosphates, ni oxalates, le précipité ne contiendra que les métaux des 1° et 2° ; si ce précipité est de couleur claire, il ne contiendra ni fer, ni cobalt, ni nickel, dont les sulfures sont noirs.

Dans le cas où il y aura des acides phosphorique ou oxalique, on séparera préalablement ces acides afin de faire rentrer le baryum, le strontium, le calcium et le magnésium dans leur groupe naturel et d'analyser séparément les précipités des 1° et 2°.

On opérera de la façon suivante : on jettera le préci-

pité sur un filtre, on le lavera complètement et on mettra de côté la liqueur filtrée pour servir à la recherche des métaux du 4ᵉ groupe. Puis on s'assurera de la présence de l'acide phosphorique et de l'acide oxalique dans le précipité.

Recherche de l'acide phosphorique. — Une petite quantité du précipité est dissoute dans l'acide azotique et chauffée légèrement (40-50°) avec la solution de molybdate d'ammoniaque additionnée d'acide azotique : s'il se forme un précipité jaune, on peut conclure à la présence de l'acide phosphorique.

Recherche de l'acide oxalique. — On dissout une petite quantité du précipité dans l'acide azotique, on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré ; on ajoute à la liqueur un excès de carbonate de soude et on fait bouillir une dizaine de minutes. Dans ces conditions les métaux sont précipités à l'état d'oxydes ou de carbonates, et il se forme de l'oxalate de sodium. On détruit le carbonate de soude en excès par l'acide acétique, on fait bouillir pour éliminer CO^2, et à la liqueur ainsi obtenue on ajoute du chlorure de calcium : un précipité blanc indique la présence de l'acide oxalique.

Ces essais étant faits, l'analyse se poursuivra de la façon suivante :

Cas de l'acide phosphorique. — La séparation de l'acide phosphorique est basée sur la précipitation du fer à l'état de phosphate et d'acétate basique en présence d'une solution acétique d'acétate de soude. Cette solution est obtenue en dissolvant dans un litre d'eau 150 grammes d'acétate de soude et en ajoutant ensuite 100 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable.

On opère comme il suit : le précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on s'assure de la présence du fer par le ferricyanure de potassium et on le péroxyde par l'addition de quelques cristaux de chlorate de potasse. On neutralise la liqueur jusqu'à apparition de flocons par le carbonate de soude : on ajoute 12 à 15 centimètres cubes de la solution acétique d'acétate de soude, puis du chlorure ferrique si c'est nécessaire, jusqu'à coloration rouge et on fait bouillir pendant quelques minutes. On filtre. On a ainsi 1° un précipité (*a*) contenant l'acide phosphorique, le fer, l'alumine s'il y en a; 2° une liqueur (*b*) contenant tous les métaux du 3e groupe moins le fer et l'alumine, et les chlorures de baryum, strontium, calcium et magnésium.

Traitement du précipité (a). — On traite ce précipité en vue d'y rechercher l'aluminium : on le dissout dans HCl et on fait bouillir avec un excès d'eau de baryte ; on filtre. La liqueur bouillie avec du chlorhydrate d'ammoniaque donne un précipité qui est de l'*alumine*.

Traitement de la liqueur (b). — Cette liqueur est reprécipitée, comme il a été dit précédemment, par le sulfhydrate d'ammoniaque; on a ainsi un précipité formé par les métaux du troisième groupe, moins l'alumine et le fer, précipité dont on étudiera tout à l'heure le traitement, et une liqueur contenant les métaux du quatrième groupe qu'on précipitera plus tard par le carbonate d'ammoniaque.

Cas de l'acide oxalique. — Sous l'action de la chaleur les oxalates se décomposent en donnant des carbonates et de l'oxyde de carbone. Si donc on dessèche le précipité, puisqu'on le calcine, on détruira l'acide oxalique; si on redissout la poudre résultante dans l'acide chlorhydrique, on obtiendra une liqueur qui, traitée de nouveau par le

sulfhydrate, donnera un précipité des métaux du troisième groupe et une liqueur contenant les métaux précipitables par le carbonate d'ammoniaque. On sera encore ramené de cette façon au cas général.

Nota. — Il est bon, dans certains cas, de s'assurer si le précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque contient de l'acide fluorhydrique; pour cela on traite le précipité par l'acide sulfurique et on examine si les vapeurs dégagées corrodent la lame de verre. La solution des sulfates obtenus est ensuite traitée comme la solution des carbonates du cas précédent.

CAS GÉNÉRAL

SÉPARATION DES MÉTAUX DU TROISIÈME GROUPE

Nous supposerons que le précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque ne contenait pas les acides phosphorique, oxalique ou fluorhydrique, ou que ces acides étant éliminés, nous avons affaire au précipité obtenu ultérieurement par le sulfure alcalin : dans le cas de l'acide phosphorique, ce précipité ne contiendra plus le fer et l'aluminium; on recherchera ce dernier comme nous l'avons dit, dans le précipité de phosphate et d'acétate de fer.

On pourra donc se trouver en présence des métaux suivants : aluminium, chrome, fer, zinc, manganèse, cobalt et nickel. Pour reconnaître et séparer ces métaux on opérera de la façon suivante :

Le précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque sera dissous dans l'acide chlorhydrique dans lequel on projettera quelques cristaux de chlorate de potasse pour péroxyder le fer; puis on neutralisera complètement la liqueur par du carbonate de soude et on y ajoutera un excès d'un lait de carbonate de baryte. Ce carbonate devra

être récemment précipité et bien lavé : on le maintient toujours en suspension dans l'eau. On abandonne le tout à lui-même, en agitant de temps en temps, pendant un demi-heure à une heure, puis on filtre et on lave le précipité. On a ainsi :

1° Un précipité *(a)* qui contient un excès de carbonate de baryte et les oxydes de fer, aluminium, chrome, en vertu de la réaction

$$Fe^2Cl^6 + 3\,CO^3Ba = Fe^2O^3 + 3\,CO^2 + 3\,BaCl^2.$$

2° Une liqueur *(b)* qui, d'après l'équation ci-dessus, contient du chlorure de baryum et les chlorures de manganèse, de zinc, de cobalt et de nickel.

TRAITEMENT DU PRÉCIPITÉ *(a)*

Séparation du fer, du chrome et de l'aluminium. — Ce précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique, puis on précipite par un léger d'acide sulfurique pour séparer le baryum et on filtre. La liqueur obtenue est rendue basique par un excès de soude caustique, portée à l'ébullition et filtrée. On obtient ainsi une liqueur (α) et un précipité (β).

(α). La liqueur traitée par un léger d'acide chlorhydrique, puis additionnée d'ammoniaque donnera un précipité d'*alumine* si la substance à analyser contient de l'aluminium.

(β). Le précipité (β) est desséché, puis chauffé au rouge dans un creuset de platine avec quatre ou cinq fois son poids de mélange oxydant (ce mélange est formé de deux parties de carbonate de soude pur et sec, et d'une partie de chlorate ou d'azotate de potassium). Après refroidissement la masse obtenue est pulvérisée et traitée par l'eau bouillante : la liqueur filtrée contient le *chrome*

à l'état de chromate; le précipité resté sur le filtre contient le *fer* à l'état d'oxyde.

TRAITEMENT DE LA LIQUEUR *(b)*

Séparation du zinc, du manganèse, du nickel et du cobalt. — On précipite le chlorure de baryum par un léger excès d'acide sulfurique : on filtre pour séparer le sulfate de baryte et on neutralise presque complètement la liqueur par du carbonate de soude, puis on ajoute un excès de soude caustique et on chauffe. On filtre; on a ainsi : 1° une liqueur (α), 2° un précipité (β).

(α). La liqueur filtrée, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré donnera un précipité blanc de sulfure si la substance à analyser contenait du *zinc*.

(β). Le précipité (β) est dissous dans l'acide chlorhydrique, la liqueur est amenée à basicité par le carbonate de soude, puis additionnée d'acétate de soude et d'acide acétique jusqu'à réaction acide : on la traite ensuite par un courant hydrogène sulfuré. On obtient alors, après filtration : un précipité (γ); 2° une liqueur (δ).

(γ). Le précipité contient les sulfures de cobalt et de nickel. Pour séparer ces deux métaux, on dissout la masse dans l'acide azotique; on neutralise par la soude caustique, puis on ajoute une solution concentrée d'azotite de potasse et un léger excès d'acide acétique; on abandonne le tout pendant quelques heures à 40° environ. Dans ces conditions le *nickel* reste en dissolution, le *cobalt* est précipité à l'état d'azotite double de potassium et de cobalt. Ce précipité est de couleur jaune.

Nota. — On est averti généralement de la présence du nickel par la coloration noirâtre de la liqueur séparée du précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque :

dans ce cas, avant de filtrer complètement il faudra faire bouillir la masse quelques instants après l'avoir additionnée de AzH^4Cl.

(δ). La liqueur (δ) contient le *manganèse*. On pourra le caractériser par un des réactifs indiqués aux caractères généraux des sels de ce métal.

SÉPARATION DES MÉTAUX DU QUATRIÈME GROUPE

Action du carbonate d'ammoniaque. — La liqueur séparée du précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque est acidulée par l'acide chlorhydrique et maintenue à l'ébullition pendant quelque temps. On filtre pour séparer le soufre, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis un léger excès de carbonate d'ammoniaque; on chauffe légèrement. Le précipité obtenu est formé des carbonates de baryum, strontium, calcium. Le magnésium, grâce à la présence des sels ammoniacaux, est entraîné dans la liqueur filtrée qui est mise de côté pour la recherche des métaux alcalins.

Traitement du précipité obtenu par le carbonate d'ammoniaque. Séparation du baryum, du strontium et du calcium. — Le précipité est dissous dans HCl, et la liqueur est évaporée à sec, puis reprise par l'alcool absolu. On obtient ainsi un résidu formé par le chlorure de *baryum* insoluble. La liqueur alcoolique, après qu'on a chassé l'alcool, est reprise par l'eau, précipitée à nouveau par le carbonate d'ammoniaque, et le précipité obtenu est dissous dans l'acide azotique : la liqueur azotique est évaporée à sec, le résidu est repris par l'alcool qui dissout l'azotate de *calcium* et laisse insoluble l'azotate de *strontium*.

Nota. — On aura, pour ce groupe, d'utiles indications en essayant sur la liqueur l'action de la solution de sulfate de calcium. (Voir à ce sujet *Recherche de*

la base d'un sel soluble dans l'eau.) La coloration de la flamme donnera également des renseignements importants : le chlorure de baryum, en effet, colore encore la flamme en vert longtemps après que la coloration pourpre du chlorure de strontium a disparu.

RECHERCHE DES MÉTAUX DU CINQUIÈME GROUPE

Dans la liqueur séparée des carbonates de baryum, de strontium et de calcium, on recherchera le magnésium. Pour cela, on y ajoutera du phosphate de sodium et un peu d'ammoniaque et on agitera. Après quelques instants, le *magnésium* sera caractérisé par la formation d'un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

Avant de rechercher le potassium et le sodium, il faut d'abord séparer le magnésium, si l'on en a reconnu la présence : pour cela la liqueur sera évaporée à sec dans une capsule de platine et calcinée avec précaution pour détruire les sels ammoniacaux. On reprend par l'eau, on précipite le magnésium par l'eau de baryte et l'excès des sels de baryte par le carbonate d'ammoniaque. On filtre ; la liqueur filtrée est évaporée à sec, calcinée pour détruire à nouveau les sels ammoniacaux ; le résidu, repris par l'eau, contient le potassium et le sodium, et quelquefois du lithium.

Potassium. — Le résidu dissous dans l'eau, additionné de chlorure de platine, donnera un précipité jaune cristallin si la liqueur contient du *potassium*.

Sodium. — La liqueur séparée du chloroplatinate sera traitée par l'hydrogène sulfuré pour éliminer le platine, puis après filtration évaporée à sec. Le résidu traité par un mélange d'alcool et d'éther laissera le chlorure de *sodium* insoluble et abandonnera à la dissolution le chlorure de *lithium* s'il y en a.

Ammonium. — Les sels ammoniacaux seront recherchés dans la liqueur primitive : chauffée avec de la potasse ou de la chaux caustique, elle dégagera du gaz ammoniac qu'on caractérisera comme il a été indiqué précédemment.

NOTA. — Il ne faut pas oublier que le lithium colore la flamme en rouge, que le sodium colore la flamme en jaune et que, à travers un verre bleu, malgré la présence du sodium, la coloration violette donnée par les sels de potassium est parfaitement visible.

2° RECHERCHE DES ACIDES.

Les substances solides que l'on rencontre le plus fréquemment dans le commerce et l'industrie, renferment rarement plusieurs acides mélangés. La recherche des bases et les essais préliminaires et de dissolution y feront reconnaître facilement la présence des acides carbonique, sulfhydrique, fluorhydrique ; des acides silicique, borique, oxalique, phosphorique, arsénieux ou arsénique, etc. Quelques essais spéciaux, faits en suivant les indications données à *Caractères généraux des acides*, feront également reconnaître des acides spéciaux qu'on pourra rencontrer.

On trouvera d'ailleurs, à ce sujet, d'utiles indications dans le cours de cet ouvrage, lorsque nous traiterons de l'analyse quantitative.

Pour les produits liquides, les mêmes observations sont à faire : les acides y sont rarement mélangés en grand nombre et, dans tous les cas, c'est surtout vers la recherche des acides les plus répandus qu'il faudra toujours et d'abord orienter ses investigations : acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, oxalique, acétique, phosphorique, borique, iodhydrique, bromhydrique, fluorhydrique, etc.

Voici quelques indications générales, qui, jointes à

elles qui sont contenues aux caractères généraux des cides, aideront le chimiste dans ses recherches.

Acides métalliques.

Le chimiste ne devra pas oublier que les colorations des sels des acides métalliques sont :

Acide permanganique		Rouge violacé.
— manganique.		Verte.
— chromique . .	neutre . . .	Jaune.
	bichromate .	Jaune orangé.

L'acide sulfureux décolore les manganates et les permanganates; il est sans action sur les chromates et les bichromates.

Acides métalloïdiques.

1° Les acides suivants précipitent par le chlorure de baryum, mais ne précipitent pas par l'azotate d'argent :

Acide fluorhydrique.
— hydrofluosilicique.
— sulfurique.

2° Les acides suivants précipitent à la fois par le chlorure de baryum et l'azotate d'argent :

Acide arsénique.
— arsénieux.
— azoteux.
— phosphorique (ortho, méta, pyro).
— sulfureux, hyposulfureux.
— carbonique.
— borique.
— oxalique.
— iodique.
— silicique.

Dans le cas des acides arsénieux, orthophosphorique, le précipité obtenu est blanc avec le chlorure de baryum, jaune avec l'azotate d'argent.

3° Les acides suivants précipitent par l'azotate d'argent, mais ne précipitent pas par le chlorure de baryum.

Précipité noir. — Sulfures.

— blanc. { Acide cyanhydrique
— — chlorhydrique.

— jaune. { — iodhydrique.
— — bromhydrique.

4° Les acides suivants ne donnent pas de précipité avec le chlorure de baryum et l'azotate d'argent :

Acide chlorique.
— perchlorique.
— azotique.

Les essais 1°, 2°, 3°, 4° classent rapidement les acides recherchés dans un des quatre groupes précédents, et quelques réactions bien choisies dans les caractères généraux des acides conduiront rapidement le lecteur à son but.

Substances insolubles dans l'eau et les acides.

Ces substances sont assez nombreuses ; nous ne mentionnerons ici que les plus importantes, celles qu'on rencontre le plus fréquemment.

Oxyde de fer calciné. — Il se présente généralement sous divers aspects, depuis la coloration rouge brique du colcothar jusqu'à la coloration brune ou noire. Pour y déceler la présence du fer, on le maintient en fusion ou rouge pendant vingt minutes avec trois fois son poids de bisulfate de potasse ; après refroidissement, on reprend

par l'acide chlorhydrique ; la solution renferme le fer à l'état de sel au maximum.

Oxyde de chrome calciné. — C'est une poudre verte qu'on attaquera, comme il a été dit précédemment, par le mélange oxydant. La solution renferme le chrome à l'état de chromate.

Fluorure de calcium. — Substance généralement blanche. Traitée par l'acide sulfurique elle donne des fumées blanches d'acide fluorhydrique attaquant le verre. Il reste un résidu de sulfate de chaux qui traité à l'ébullition par du carbonate de soude, puis repris par l'acide chlorhydrique donne une solution de chlorure de calcium.

Sulfates de calcium et de baryum. — Poudres blanches. On les chauffe au rouge dans le petit tube avec leur poids de charbon de sucre. Dans ces conditions, ils donnent un sulfure, qui repris par HCl dégage H^2S et donne une solution de chlorure de calcium ou de baryum.

Silicates. — Dans la perle de sel de phosphore on obtient le squelette de la silice. L'analyse des silicates sera traitée plus loin dans la partie réservée à l'analyse quantitative.

CHAPITRE II

ANALYSE QUANTITATIVE DES MATIÈRES MINÉRALES

Les méthodes généralement employées pour le dosage quantitatif des éléments sont de deux sortes : 1° méthodes par pesée ; 2° méthodes volumétriques. Elles nécessitent toutes deux quelques objets et appareils spéciaux que nous allons rapidement passer en revue avant d'aborder chaque sujet par son côté spécial.

Méthodes par pesée. — Ces méthodes sont basées sur la précipitation, à l'état de combinaison insoluble, de l'élément que l'on veut doser. La précipitation s'effectue :

(G. Fontaine, Paris). (G. Fontaine, Paris).

Fig. 25. — Verre à expérience et vases à précipiter.

1° à froid, soit dans des vases à précipiter ou des verres ordinaires (fig. 25); 2° à chaud, soit dans des capsules de porcelaine, soit dans des vases en verre de Bohème dits vases à filtrations chaudes (fig. 26).

La filtration des précipités obtenus s'effectue au moyen de filtres sans plis en papier de Berzélius ou en papier

lavé aux acides, papier qui laisse un résidu de cendres

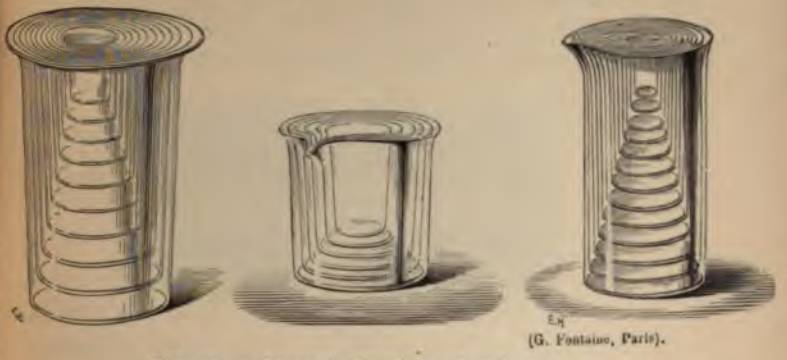


Fig. 26. — Vases à filtrations chaudes.

insignifiant. Ces filtres, de 9, 11 ou 16 centimètres de diamètre, se trouvent couramment dans le commerce.

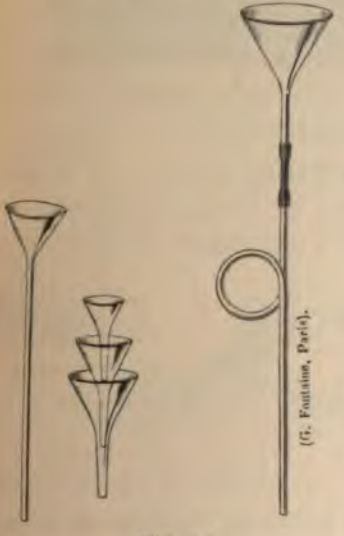


Fig. 27.
Entonnoirs ordinaires et à filtrations rapides.

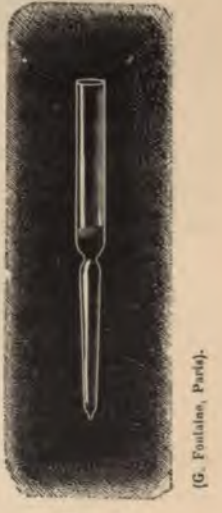
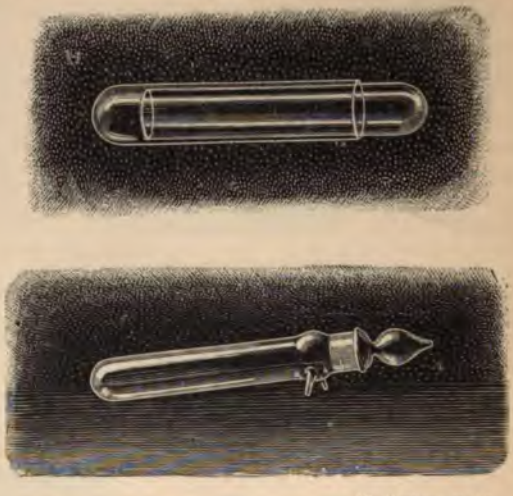


Fig. 28.
Tube de Soxhlet.

Ils sont posés sur des entonnoirs simples ou à filtra-

tions rapides (fig. 27), de telle façon que le bord s
rieur du filtre soit placé à un demi-centimètre env
de distance du bord supérieur de l'entonnoir.

Dans certains cas, dosage des sucres, de l'antimoine,



[G. Fontaine, Paris].

Fig. 29. — Tubes à pesées à l'abri de l'air.

la filtration a lieu en se servant de tubes en verre
dits de Soxhlet (fig. 28), au fond desquels on p
sur une spirale de platine, un tampon d'amiante à

Fig. 30. — Verres de montre accouplés pour pesées.

serré : ce tube pourra être placé sur un ballon o
flacon disposé de manière à ce qu'on puisse y faire
trompe, un vide d'abord partiel au début, puis
complet que possible à la fin de la filtration.

Quelquefois les filtres devront être tarés avant la

tion du précipité ; pour cela la pesée, au sortir de l'étuve à dessécher, aura lieu soit dans les tubes fermés de la figure 29, soit entre les verres de montre de la figure 30. Après dessiccation du précipité, la pesée aura lieu de la même façon : on évite ainsi les erreurs dues à l'état hygrométrique de l'air.

Le plus souvent, la pesée du précipité aura lieu dans un creuset, soit de platine, soit de porcelaine, après incinération du filtre. Cette incinération se fera : 1° le filtre étant séparé du précipité, ce dernier étant ensuite ajouté dans le creuset ; 2° le filtre et le précipité restant adhérents l'un à l'autre. On indiquera d'ailleurs, dans chaque cas, la façon dont le précipité doit être traité avant la pesée définitive.

Méthodes volumétriques. — Ces méthodes, basées sur l'emploi de liqueurs titrées spéciales dont les volumes mesurés servent à la détermination des quantités des éléments contenus dans les substances soumises à l'analyse, s'effectuent au moyen d'appareils gradués, toujours les mêmes,

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 31. — Eprouvette graduée.

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 32. — Vases jaugés.

construits en verre et dont les principaux sont :

1° Eprouvettes graduées en centimètres cubes (fig. 31) ;

2° Carafes jaugées de 50, 100, 250, 500 et 1000 centimètres cubes (fig. 32) ;

3° Pipettes à un ou à deux traits de 10, 20, 25, 50, 100 centimètres cubes (fig. 33) ;

4° De burettes dites de Mohr, soit à robinet et nous con-

Fig. 33.
Pipettes jaugées.

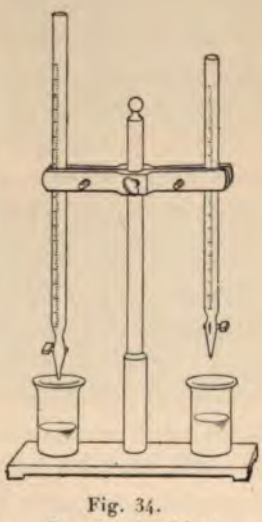


Fig. 34.
Burettes à robinet.

Fig. 35.
Burette à pince.

seillons la burette à robinet gauche (fig. 34), soit à pince et à tube de caoutchouc (fig. 35).

Dans le courant des analyses, aussi bien quantitatives que qualitatives, on aura également besoin, très fréquemment, de fioles à jet, dites pissettes, soit à eau froide (fig. 36), soit à eau chaude (fig. 37), pour le lavage des précipités.

Ce qui précède étant établi, nous allons étudier maintenant les méthodes d'analyse quantitative qui servent à l'étude des principaux produits industriels et commerciaux. Suivant l'ordre adopté pour l'étude de la chimie

générale, nous diviserons les produits minéraux en deux catégories distinctes :

1° Produits métalloïdiques et dérivés ;

2° Produits métalliques et dérivés.

Nous avertissons encore une fois le lecteur que, dans le développement qui va suivre, nous ne décrirons tou-

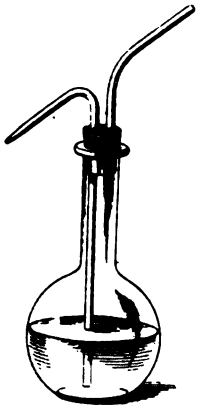


Fig. 36. — Pissette à eau froide.

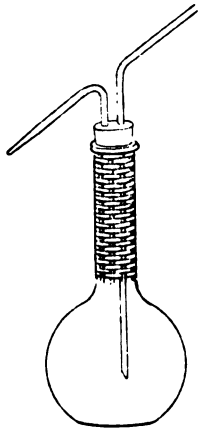


Fig. 37. — Pissette à eau chaude.

jours, sauf dans quelques cas, qu'une seule méthode d'investigation analytique, choisie de façon à conduire le plus rapidement et le plus simplement possible le chimiste au résultat qu'il cherche. Nous ne devons pas perdre de vue, en effet, que nous sommes ici en présence du contrôle de produits industriels, et qu'il est surtout important de concilier la rigueur d'exactitude des méthodes employées avec la rapidité de leur exécution.

ANALYSE QUANTITATIVE
DES PRODUITS MÉTALLOIDIQUES
ET DE LEURS DÉRIVÉS

I

ANALYSE DES EAUX

Réactifs nécessaires :

Solutions hydrotimétriques ;
Ammoniaque ;
Oxalate d'ammoniaque ;
Chlorure de baryum ;
Azotate d'argent ;
Carbonate d'ammoniaque.

Les eaux naturelles (nous ne parlons pas ici des eaux minérales) sont quelquefois très pures ; d'autres fois elles contiennent par litre une grande quantité d'impuretés différentes : ces impuretés peuvent rendre les eaux impropres aux emplois alimentaires et industriels si elles n'ont pas subi une purification préalable. La connaissance de la nature et de la dose des composés dissous dans les eaux est donc le plus souvent chose très importante. Nous n'aborderons cependant ici la question que par son côté essentiellement pratique en ne dosant que les impuretés qui existent généralement dans les eaux et permettent de les classer immédiatement parmi les eaux potables, industrielles ou impropres à tous les usages.

L'essai des eaux peut se pratiquer de deux façons :

1° Essai hydrotimétrique ;

2° Analyse sommaire.

I° ESSAI HYDROTIMÉTRIQUE DES EAUX

Cette méthode est aussi connue sous le nom de méthode de Boutron et Boudet : elle nécessite l'emploi d'une burette et d'un flacon spéciaux (fig. 38 et 39).

Le flacon, bouchant à l'émeri, porte des traits de jauge correspondant à 10, 20, 30, 40 centimètres cubes.

La burette porte un trait d'affleurement supérieur auquel le niveau du liquide doit correspondre

Fig. 38. — Flacon hydrotimétrique.

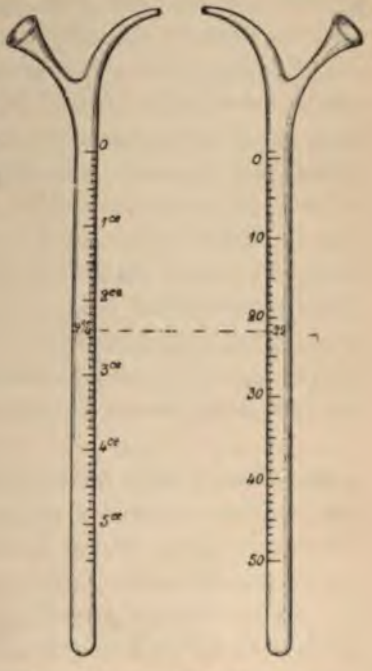


Fig. 39. — Burette hydrotimétrique

lorsque la burette est chargée. Le zéro correspond à la division immédiatement inférieure au trait d'affleurement : le volume compris entre ces deux divisions correspond à l'essai de l'eau distillée. Les autres divisions, partant du trait d'affleurement supérieur, sont obtenues en divisant la capacité de $2^{cc},4$ en 23 parties et

en prolongeant ces divisions vers le bas de la burette. A partir du 0, chaque division indique un degré hydrotimétrique.

Théorie de la méthode. — Cette méthode est basée sur les observations suivantes : 1° Une dissolution de savon est une dissolution de sel alcalin des acides gras ; agitées avec de l'eau pure, quelques gouttes d'une telle solution donnent de suite une mousse persistante.

2° Les sels, autres que les sels alcalins des acides gras, sont insolubles dans l'eau. Si donc, dans une eau contenant des sels de chaux, de magnésie, etc., on verse une dissolution de savon, celle-ci précipitera d'abord ces sels à l'état de savons insolubles, et, par l'agitation, il ne se fera de mousse persistante que lorsque tous les sels étrangers auront été précipités. Il faudra nécessairement, pour obtenir cette mousse persistante, ajouter d'autant plus de liqueur savonneuse que l'eau sera plus impure, et la quantité de liqueur savonneuse ajoutée pourra donner une idée de la valeur de l'eau essayée.

Solutions titrées hydrotimétriques. — 1° On prépare une solution contenant $0^{gr},25$ de chlorure de calcium fondu par litre ; 2° on dissout 50 grammes de savon blanc de Marseille bien sec ou de savon médicinal amygdalin bien sec dans 800 grammes d'alcool à 90° ; on filtre et on ajoute 500 grammes d'eau distillée.

On titre la liqueur de savon de la façon suivante : dans le flacon hydrotimétrique on introduit 40 centimètres cubes de la liqueur de chlorure de calcium ; à l'aide de la burette on verse d'un seul coup dans le flacon 20 degrés de la liqueur savonneuse, on agite, puis on continue à verser goutte à goutte la liqueur savonneuse jusqu'à mousse persistante : on lit alors la division de la burette ; si elle correspond à 22, la liqueur est bonne ; si ce chiffre n'est

pas atteint, on dilue la liqueur en tenant compte qu'il faut environ 1/23 de son poids d'eau pour en diminuer la force d'un degré. On essaie à nouveau jusqu'à ce que le titre de la liqueur soit fixé exactement.

La liqueur savonneuse ainsi préparée est telle que chaque degré, neutralisé par 40 centimètres cubes de la solution de chlorure de calcium, correspond à 0,0114 de ce sel par litre et $0^{gr},1$ de savon neutralisé.

Essai hydrotimétrique d'une eau. — Nous ne rechercherons ici que la détermination de la dureté totale d'une eau : cette détermination est généralement suffisante pour la classer. On trouvera, dans les ouvrages spéciaux, la description de la méthode hydrotimétrique complète.

1. On essaiera d'abord si l'eau à examiner est très chargée en sels alcalino-terreux : pour cela à 25 centimètres cubes de l'eau on ajoute 1 centimètre cube de liqueur de savon ; on agite : si après quelques instants la liqueur est restée opaline sans produire de grumeaux, l'essai peut être pratiqué directement ; s'il s'est formé des grumeaux, on étend l'eau de une, deux, trois fois son volume, si c'est nécessaire, avec de l'eau distillée et on pratique l'essai sur la solution résultante. Il faut avoir soin, dans ce cas, de vérifier si l'eau distillée n'exige pas plus d'une division de liqueur d'épreuve pour donner une mousse persistante et de noter son degré hydrotimétrique, si elle exigeait plus de cette division, afin de retrancher le degré observé du degré final.

2. Cela étant fait, on mesure dans le flacon 40 centimètres cubes de l'eau à essayer et, la burette étant chargée, on verse goutte à goutte la liqueur savonneuse en agitant vivement après chaque addition. On note le degré de la burette lorsque la mousse persistante est obtenue. Ce degré est le degré vrai si l'eau n'a pas été additionnée d'eau distillée. Il devra être multiplié par

2 ou par 3, si l'eau a été étendue de deux ou trois fois son volume; on retranchera du degré ainsi obtenu le degré de l'eau distillée qui a servi à la dilution, si cette eau exigeait plus d'une division de liqueur pour donner une mousse persistante.

Supposons qu'une eau marque 15° : cela veut dire qu'elle porte le degré 15 dans l'échelle hydrotimétrique des eaux, qu'un litre de cette eau décompose 15 décigrammes de savon, et qu'elle contient par litre une quantité de sels capables de faire double décomposition équivalente à $0{,}0114 \times 15 = 0{,}171$ de chlorure de calcium.

Voici, d'après Seeligmann, la classification hydrotimétrique des eaux :

1° Eaux dont le titre hydrotimétrique est inférieur à 30°. Ce sont les eaux potables, bonnes pour la boisson, le blanchissage et la cuisson des légumes;

2° Eaux marquant de 30 à 60° hydrotimétriques. Ces eaux doivent être réservées pour les usages industriels;

3° Eaux marquant 60 à 150° et plus. Ces eaux sont impropres à tous usages.

2° ANALYSE SOMMAIRE DES EAUX

Cette méthode consiste à doser, dans les eaux, les éléments capables de donner rapidement les indications dont le chimiste et l'industriel ont besoin.

On dosera : l'extrait, la chaux totale, la chaux carbonatée, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et les matières organiques.

Pour la détermination de ces éléments, il sera nécessaire de faire quelques essais préliminaires afin de déterminer le volume de liquide à employer : il faut, en effet, opérer quelquefois, suivant la nature de l'eau, sur des volumes variant de quelques centaines de centimètres cubes à plusieurs litres : la quantité de résidu fixe laissé

par l'évaporation donnera à ce sujet d'excellentes indications. Le volume sur lequel on doit opérer étant ainsi déterminé approximativement, on fera les essais suivants :

Dosage de l'extrait. — On évapore l'eau au bain-marie dans une capsule de platine tarée; cette capsule est ensuite maintenue à 105-110° pendant deux à trois heures, puis pesée à nouveau. La différence de poids donnera le résidu solide total. Il est mis de côté pour le dosage des matières organiques. Tous les résultats doivent être rapportés à un litre d'eau.

Dosage de la chaux totale. — On ajoute à l'eau du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque, on fait bouillir quelques instants. La chaux est précipitée à l'état d'oxalate : on termine le dosage comme il est indiqué à l'analyse des sels de chaux.

Dosage de la chaux carbonatée. — On maintient l'eau à l'ébullition pendant dix minutes de façon à détruire les bicarbonates. On filtre, on lave et on dose la chaux comme précédemment dans la liqueur filtrée. La différence entre le chiffre trouvé pour la chaux totale et ce dernier indique la quantité de chaux combinée à l'acide carbonique.

On peut, si le précipité de carbonate de chaux est assez abondant, filtrer l'eau bouillie sur un filtre taré et obtenir directement ce poids de carbonate de chaux par différence après dessiccation, au moyen d'une nouvelle pesée.

Dosage de l'acide sulfurique. — On acidulera l'eau à analyser par l'acide chlorhydrique; on précipitera par le chlorure de baryum en tenant compte des précautions indiquées au dosage des sels de baryte. Le dosage terminé, on calculera l'acide sulfurique en sulfate de chaux.

Dosage de l'acide chlorhydrique. — On pratiquera le dosage soit par pesée après avoir acidulé par l'acide azotique, soit volumétriquement s'il y a une quantité notable de chlorure, comme il est indiqué à l'analyse du chlore et de l'argent.

Dosage des matières organiques. — Le dosage exact des matières organiques dans les eaux est une opération trop délicate pour être décrite ici ; nous n'indiquerons que la méthode suivante qui donne une indication approchée généralement suffisante :

La capsule de platine contenant le résidu fixe obtenu précédemment est maintenue pendant quelques heures à 180° et pesée. On a un poids (a). Elle est ensuite portée au rouge ; après refroidissement on y ajoute quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque pur ; on évapore à sec, on chauffe légèrement au rouge sombre, on laisse refroidir et on pèse. On a un poids (b). La différence ($a - b$) représente le poids des matières organiques que l'eau contient.

Cette méthode suffit amplement pour l'étude industrielle des eaux.

II

EAU OXYGÉNÉE

Réactif :

Solution titrée de permanganate de potasse.

La valeur d'une eau oxygénée dépend de la quantité d'oxygène disponible qu'elle contient. Cette détermination est basée sur la décoloration d'une solution de permanganate de potasse par l'eau oxygénée, en présence de l'acide sulfurique, avec formation de sulfate de manganèse et de sulfate de potasse.

Liqueur titrée de permanganate. — On dissout $5^{gr},65$ de permanganate de potasse dans un litre d'eau distillée : 1 centimètre cube de cette solution correspond exactement à 1 centimètre cube d'oxygène à 0° et à 760.

Essai.—On mesure 5 centimètres cubes d'eau oxygénée, on étend d'un peu d'eau et on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution normale d'acide sulfurique (49 grammes par litre). Au moyen d'une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, on verse goutte à goutte la solution titrée de permanganate. On s'arrête lorsqu'une goutte donne une coloration rose persistante. On note la division de la burette : en divisant ce nombre par 5 on a la quantité d'oxygène disponible par centimètre cube d'eau à titrer. On ramène ce volume à 15° au moyen de l'équation

$$V_{15} = V_0 (1 + 0{,}055)$$

III

ACIDIMÉTRIE ET ALCALIMÉTRIE

Acidimétrie et alcalimétrie représentent des termes contraires. On dose les acides en se servant de liqueurs titrées alcalines; réciproquement on dose les bases à l'aide de liqueurs titrées acides. Ces dosages s'effectuent au moyen de liqueurs titrées, dites normales, dont nous allons étudier la définition et la préparation, et qui nous serviront souvent dans la suite de ce développement analytique.

On appelle solution normale d'un acide la solution qui contient par litre la quantité de cet acide renfermant un atome d'hydrogène remplaçable par un métal. Exemple : HCl, $\frac{1}{2}\,SO^4H^2$, $\frac{1}{2}\,C^2O^4H^2$, AzO^3H.

On appelle solution normale d'une base la solution qui contient, par litre, la quantité de métal nécessaire à rem-

placer un atome d'hydrogène dans un acide. Exemple : KOH, NaOH, $\frac{1}{2}$ CO^3Na^2, etc.

Si les acides et les bases existaient commercialement à l'état chimiquement pur, si par exemple on pouvait se procurer de l'acide sulfurique, de la potasse, ayant exactement les formules SO^4H^2, KOH, la préparation des solutions titrées serait chose absolument facile. Malheureusement il n'en est pas ainsi et cette préparation se fait par comparaison avec une solution type de carbonate de soude que nous allons apprendre à préparer et qui nous servira à fixer le titre des autres solutions.

Solutions normales. — D'après les définitions précédentes, les solutions normales des composés qui suivent doivent renfermer en poids, par litre, à 15° :

Carbonate de soude $\left(\frac{1}{2}CO^3Na^2\right)$	= 53	grammes.
Potasse caustique (KOH)	= 56	—
Soude caustique (NaOH)	= 40	—
Acide sulfurique $\left(\frac{1}{2}\ SO^4H^2\right)$	= 49	—
Acide azotique (AzO^3H)	= 63	—
Acide chlorhydrique (HCl)	= 36^{gr},5.	

Toutes les solutions basiques précédentes neutralisent exactement, centimètre cube par centimètre cube, toutes les solutions acides, et réciproquement : autrement dit toutes ces solutions s'équivalent entre elles. Généralement les solutions normales de carbonate de soude, de potasse ou de soude caustique, d'acide sulfurique, suffisent pour tous les besoins ; nous allons étudier leur préparation et, celle-ci étant bien comprise, il sera facile d'étendre son application à tous les autres cas.

Solution normale de carbonate de soude. — Il faut d'abord préparer du carbonate de soude pur et sec : pour

cette opération le bicarbonate pur du commerce convient parfaitement. On le pulvérise et on le calcine sans le fondre, dans une capsule de platine ; on le laisse refroidir dans un dessiccateur, puis on en pèse exactement 53 grammes. On les dissout dans un peu d'eau bouillante ; on transvase la solution dans une carafe jaugée de un litre, on ajoute l'eau de lavage, et on complète exactement au litre après refroidissement.

Si on n'a pas sous la main de bicarbonate de soude pur, on purifie, par plusieurs cristallisations, le carbonate de soude du commerce ; puis on le dessèche et on le calcine dans une capsule de platine.

1 centimètre cube de cette solution = $0^{gr},053$ de carbonate de soude.

Solution normale d'acide sulfurique.— Cette solution renferme 49 grammes d'acide sulfurique monohydraté par litre. L'acide sulfurique concentré du commerce n'a pas pour formule exacte SO^4H^2, il renferme généralement un peu d'eau en excès ; il faut donc passer par un tour de main pour en obtenir exactement 49 grammes. C'est à cela que va nous servir d'abord la solution de carbonate de soude préparée précédemment.

On pèse 64 grammes d'acide sulfurique pur à 65-66° B. du commerce et on les étend de manière à faire 1100 centimètres cubes de solution. D'après ce que nous avons dit précédemment, la solution d'acide sulfurique sera normale lorsque 1 centimètre cube saturera exactement 1 centimètre cube de la solution normale de carbonate de soude : pour l'amener à ce résultat, on opèrera de la façon suivante :

On prélèvera, au moyen d'une pipette, 25 centimètres cubes de la solution normale de carbonate de soude, on les versera dans un vase à précipiter, on étendra légèrement d'eau, on y ajoutera quelques gouttes d'orangé n° 3,

et, à l'aide d'une burette, on y versera la solution d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'une goutte produise le virage de la teinture ajoutée. On notera le volume de la solution sulfurique ajouté; ce volume sera toujours plus petit que 25, la solution sulfurique préparée contenant plus d'acide que le titre normal. Supposons qu'il ait fallu $22^{cc},5$. Ces $22^{cc},5$ contiennent donc autant d'acide que devraient en contenir 25 centimètres cubes de la solution normale; il faudra donc leur ajouter $25 - 22,5 = 2^{cc},5$ d'eau distillée. A un litre de la solution sulfurique préparée il faudra ajouter

$$\frac{2,5 \times 1000}{22,5} = 111^{cc},11.$$

d'eau distillée. On aura ainsi une solution normale dont 1 centimètre cube $= 0^{gr},049$ d'acide sulfurique.

On pourra vérifier le titre en précipitant, comme on le verra dans le dosage des sels de baryum, un volume connu de cette solution à l'état de sulfate de baryte que l'on pèsera; 2 centimètres cubes de cette solution doivent donner $0^{gr},233$ de sulfate de baryte.

Observation. — Lorsqu'on se sert, pour le titrage de la solution, de la teinture de tournesol comme indicateur, on doit maintenir la liqueur à l'ébullition afin de chasser l'acide carbonique dont l'action sur la teinture fausserait le résultat cherché.

Solution normale de potasse caustique. — La potasse pure à l'alcool du commerce renferme toujours un excès d'eau. On en pèse 80 grammes et on fait 1100 centimètres cubes de dissolution. On prélève 25 centimètres cubes de la solution normale d'acide sulfurique, on les colore avec quelques gouttes de tournesol — et ici il n'y a pas à craindre l'action de l'acide carbonique, il

n'y a pas besoin d'opérer à chaud par conséquent — et on verse, à l'aide d'une burette, la solution potassique jusqu'à ce qu'une goutte fasse virer au bleu la teinture ajoutée ; on note le volume de solution ajoutée, soit $21^{cc},4$; d'après le raisonnement tenu précédemment, le calcul suivant

$$\frac{(25 - 21.4)\,1\,000}{21,4} = 168^{cc},2$$

indiquera la quantité d'eau distillée (soit $168^{cc},2$) qu'il faudra ajouter à un litre de la solution préparée pour avoir la solution normale. Cette solution renferme $0^{gr},056$ de potasse caustique.

Toutes les autres solutions normales se préparent exactement de la même façon en ayant soin d'opérer, pour le titrage préliminaire, avec une solution plus forte que le titre normal. Les tables des densités qu'on trouve dans les ouvrages spéciaux et les agendas, avec indication de la quantité pour cent du produit correspondant, donneront à ce sujet des indications précieuses par la préparation des solutions normales d'acide chlorhydrique, d'acide azotique, d'acide acétique, d'ammoniaque, etc., dans les cas où cette préparation deviendrait nécessaire.

Le titre des solutions normales ou autres doit être vérifié souvent, sous peine, pour le chimiste, de commettre quelquefois de graves erreurs.

Solutions décinormales. — Pour certains dosages spéciaux tels que le dosage d'acidité et d'alcalinité faibles, le titre des solutions normales est trop élevé : on a recours alors à l'emploi de solutions décinormales, demi-décinormales, et quelquefois centinormales.

On obtient une solution décinormale d'un composé en étendant à un litre 100 centimètres cubes de sa solution

normale; 1 centimètre cube des solutions décinormales suivantes renferme par conséquent :

$0^{gr},0049$ d'acide sulfurique,
0 ,0056 de potasse caustique,
0 ,0040 de soude caustique,
0 ,0017 d'ammoniaque, etc.

On obtient une solution demi-décinormale d'un composé en étendant à un litre 50 centimètres cubes de sa solution normale; 1 centimètre cube des solutions demi-décinormales suivantes renferme :

$0^{gr},00245$ d'acide sulfurique,
0 ,0028 de potasse caustique,
0 ,0020 de soude caustique,
0 ,00085 d'ammoniaque, etc.

On obtient une solution centinormale d'un composé en étendant à un litre 10 centimètres cubes de sa solution normale; 1 centimètre cube d'une solution centinormale des composés suivants renferme :

$0^{gr},00049$ d'acide sulfurique,
0 ,00056 de potasse caustique,
0 ,00040 de soude caustique,
0 ,00017 d'ammoniaque, etc.

Acidimétrie. — Cela étant, le dosage d'un acide dans un liquide qui le renferme devient chose facile : on en prélève un volume connu, et avec le tournesol comme indicateur (ou une autre teinture) on le sature exactement par un volume mesuré de solution normale ou déci, centinormale, de potasse ou de soude caustique. Un simple calcul indique ensuite la teneur pour cent en acide du produit soumis à l'examen.

Alcalimétrie. — C'est la résolution du problème

inverse, au moyen d'une solution normale ou autre d'acide, et nous n'y insisterons pas plus longtemps ; nous y reviendrons assez souvent dans ce qui va suivre.

IV

SOUFRE ET SES DÉRIVÉS

Essai du soufre brut.

On place 5 grammes du soufre à essayer dans une capsule de porcelaine tarée et on y met le feu, on laisse brûler complètement et après refroidissement on pèse la capsule à nouveau. On a ainsi le poids des impuretés qui retranché de 5 donne la quantité de soufre pur renfermé dans 5 grammes du produit à essayer. On rapporte à 100.

DOSAGE DU SOUFRE DANS LES SULFURES MÉTALLIQUES (PYRITES FERRUGINEUSES, ETC.)

Réactifs :

Carbonate de soude ; Acide carbonique ;
Azotate de potasse ; Chlorure de baryum.

Corps à doser. — On dose généralement le soufre ; les métaux combinés sont dosés dans la liqueur séparée du sulfate de baryte ou sur le sulfure lui-même, d'après les méthodes indiquées au chapitre relatif à chacun d'eux.

Dosage du soufre. — Le dosage du soufre dans les pyrites comporte de nombreuses méthodes basées toutes sur la transformation du soufre en acide sulfurique. Nous donnons ici la méthode de Frésénius, qui donne avec le plus d'exactitude et assez de rapidité le résultat attendu.

Le sulfure (pyrite ferrugineuse ou autre) est porphyrisé

au mortier d'agate : on en pèse $0^{gr},5$ et on les mélange dans un creuset de platine avec 10 grammes d'un mélange formé de deux parties de carbonate de soude pur et sec et une partie de nitrate de potasse pur. On recouvre le tout d'une couche du même mélange alcalin et on

Fig. 40. — Lampe de Berzélius.

maintient en fusion sur une lampe de Berzélius (fig. 40) pendant quelque temps. (Le gaz de l'éclairage, surtout s'il est très sulfuré, peut donner lieu à une erreur non négligeable.) On laisse refroidir et on dissout la masse dans l'eau distillée ; on verse la liqueur et les eaux de lavage dans un vase de Bohème ; on y fait passer de l'acide carbonique en excès afin de précipiter le plomb dissous, si le sulfure en contient. On laisse déposer, on décante la liqueur sur un filtre, on fait bouillir le résidu à plusieurs reprises avec du carbonate de soude en décantant toujours la liqueur sur le filtre et on termine le lavage avec de

l'eau chargée d'un peu de carbonate de soude jusqu'à ce que le liquide qui filtre soit exempt d'acide sulfurique.

La solution obtenue après filtration et lavage est acidulée avec précaution par l'acide chlorhydrique, évaporée en grande partie, reprise par l'eau et l'acide chlorhydrique, évaporée à nouveau, tout cela pour chasser l'acide azotique; on acidule finalement avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on filtre, on lave complètement à l'eau, et on précipite par le chlorure de baryum. On pèse le sulfate de baryte comme il est indiqué au dosage des sels de baryum.

Le poids de sulfate de baryum, multiplié par 0,1373, donne le poids du soufre contenu dans $0^{gr},500$ du sulfure essayé.

DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE LIBRE

Réactifs :

Teinture de tournesol;
Solution normale de potasse ou de soude.

Le dosage de l'acide sulfurique libre dans un liquide qui en contient, se fera en prélevant un volume connu de ce liquide et en le titrant, suivant les indications données à la préparation des solutions normales, au moyen de la solution de potasse ou de soude caustique avec la teinture de tournesol comme réactif de virage.

1 centimètre cube de la solution de potasse normale $= 0^{gr},049$ d'acide.

1 centimètre cube de la solution de soude normale $= 0^{gr},049$ d'acide.

Le volume de ces liqueurs nécessaire pour saturer le volume du liquide prélevé, multiplié par 0,049, donnera la quantité d'acide contenu dans le volume mesuré du liquide à essayer. On rapportera à 100.

Lorsque le liquide à essayer sera très concentré en acide, on en prélèvera un volume connu qu'on étendra d'une quantité connue et suffisante d'eau distillée avant le titrage.

Lorsque ce liquide sera au contraire très peu concentré on fera usage, pour le titrage, des solutions décinormales ou centinormales.

Dosage des sulfates solubles. — Le dosage des sulfates dissous dans les liqueurs qui en contiennent, est basé sur la précipitation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum. On opèrera comme il est indiqué plus loin au dosage des sels de baryum, et on pèsera avec les précautions indiquées le sulfate de baryte.

Le poids de sulfate de baryte multiplié par 0,4206 donnera la quantité d'acide sulfurique cherchée, calculée en acide monohydraté (SO^4H^2).

Densités des solutions d'acide sulfurique. — On aura souvent l'occasion, dans les opérations industrielles et commerciales, de rencontrer des liquides qui sont, soit des acides provenant des chambres de plomb, soit des acides plus concentrés, ou des mélanges d'acide avec des quantités variables d'eau. Dans ces conditions, on aura la teneur en acide sulfurique en prenant soit le degré Baumé du liquide, soit sa densité à 15°. En se reportant à la table suivante, on trouvera, dans la colonne correspondante, le résultat cherché.

Densités des solutions aqueuses d'acide sulfurique à + 15°.

Degrés Baumé.	Densités.	100 parties en poids contiennent.				1 litre contient en kilogr.			
		SO^3 p. 100.	H^2SO^4 p. 100.	Acide à 60° Baumé.	Acide à 53° Baumé.	SO^3	H^2SO^4.	Acide à 60° Baumé.	Acide à 53° Baumé.
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,312
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,233	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,1	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,8	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856

Degrés Baumé.	Densités.	100 parties en poids contiennent				1 litre contient en kilogr.			
		SO^3 p. 100.	HO,SO^3 p. 100.	Acide à 66° Baumé.	Acide à 53° Baumé.	SO^3.	HO,SO^3.	Acide à 66° Baumé.	Acide à 53° Baumé.
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,8	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,330
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,672	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	138,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,523	1,842	2,358	2,750

DOSAGE DU SULFURE DE CARBONE DANS LES SULFOCARBONATES

Réactifs :

Chlorure de cuivre ;
Hypobromite de soude ;
Chlorure de baryum.

Ce dosage est basé sur la régénération du sulfure de carbone combiné dans le sulfocarbonate et sa transformation en sulfate et carbonate de soude. On opère de la façon suivante :

Dans la fiole A (fig. 41), de 150 centimètres cubes environ de capacité, on introduit à peu près 1 gramme de

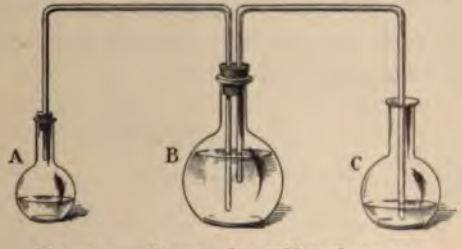


Fig. 41. — Dosage des sulfocarbonates.

sulfocarbonate pesé dans un tube. On lave ce tube et on réunit les eaux de lavage dans A. On ajoute ensuite 25 centimètres cubes d'une solution de chlorure de cuivre à 100 grammes par litre.

La fiole B, de 500 centimètres cubes de capacité, est remplie d'une solution d'hypobromite de soude préparée avec 500 centimètres cubes d'eau, 50 centimètres cubes de lessive concentrée de soude et 20 grammes de brome.

La fiole C est vide et sans bouchon.

La fiole A est fermée par un bouchon qui porte un tube courbé deux fois à angle droit dont l'extrémité effilée

pénètre au fond de la fiole B. Du milieu de celle-ci part un second tube qui pénètre librement au fond de la fiole C.

Cela étant, on chauffe la fiole A et on la maintient quelques minutes à l'ébullition de façon que la vapeur d'eau commence à se condenser dans la fiole B. Lorsque tout le sulfure de carbone est condensé en B, une partie du liquide a été refoulée en C, il n'y a pas lieu de s'en préoccuper.

On enlève la fiole A, on bouche l'extrémité des tubes à dégagement et on agite la fiole B jusqu'à ce que toutes les gouttelettes de sulfure de carbone aient disparu. On réunit les liquides de B et de C, on acidule par l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure de baryum et on pèse le sulfate de baryte à la manière ordinaire. Soit p ce poids, soit A le poids de sulfocarbonate employé, la quantité de sulfure de carbone contenu dans 100 grammes de produit sera donné par le calcul :

$$\frac{p}{A} \times 16{,}31.$$

V

CHLORE ET SES DERIVES

DOSAGE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE LIBRE

Le dosage de l'acide chlorhydrique se fait au moyen de la liqueur normale de soude ou de potasse caustique dont on mesure le volume nécessaire pour saturer un volume connu de la solution à titrer avec le tournesol comme indicateur.

1 centimètre cube de la liqueur de potasse ou de soude = $0^{gr},0365$ d'acide chlorhydrique; le chiffre indiquant

le volume trouvé, multiplié par 0,0365, donnera donc la teneur en acide du liquide soumis à l'analyse.

Si la liqueur est trop concentrée, on étend un volume mesuré d'une quantité d'eau déterminée. Si elle est trop étendue, on titre avec la liqueur décinormale de soude ou de potasse.

Si la solution à analyser est une dissolution simple de gaz chlorhydrique plus ou moins concentrée, la table ci-jointe permettra, par la mesure de la densité ou du degré Baumé, de trouver directement, dans la colonne correspondante, la richesse du liquide en gaz ou acide chlorhydrique.

Densités de l'acide chlorhydrique (J. Kolb).
100 parties d'acide à 15° correspondent à

Degrés Baumé.	Densités.	HCl gaz p. 100 d'acide.	Acide à 22° Baumé.	Acide à 20° Baumé.	Degrés Baumé.	Densités.	HCl gaz p. 100 d'acide.	Acide à 22° Baumé.	Acide à 20° Baumé.
1	1,007	1,5	4,7	4,2	17	1,134	26,6	83,3	74,5
2	1,014	2,9	9,0	8,1	18	1,143	28,4	88,9	76,5
3	1,023	4,5	14,1	12,6	19	1,152	30,2	94,5	84,6
4	1,029	5,8	18,1	15,2	19,5	1,157	31,2	97,7	87,4
5	1,036	7,3	22,8	20,4	20	1,161	32,0	100,0	89,6
6	1,044	8,9	27,8	24,4	20,5	1,166	33,0	103,3	92,4
7	1,052	10,4	32,6	29,1	21	1,171	33,9	106,4	94,9
8	1,060	12,0	37,6	33,6	21,5	1,175	34,7	108,6	97,2
9	1,067	13,4	51,9	37,5	22	1,180	35,7	111,7	100,0
10	1,075	15,0	46,9	42,6	22,5	1,185	36,8	115,2	103,0
11	1,083	16,5	41,6	46,0	23	1,190	37,9	118,6	106,1
12	1,091	18,1	56,7	50,2	23,5	1,195	39,0	122,0	109,2
13	1,100	19,9	62,3	55,7	24	1,199	39,8	124,6	111,4
14	1,108	21,5	67,3	60,7	24,5	1,205	41,2	130,0	115,4
15	1,116	23,1	72,3	64,2	25	1,210	42,4	132,7	119,0
16	1,125	24,8	77,6	69,4	25,5	1,212	42,9	134,3	120,1

Dosage du chlore dans les chlorures solubles. — C'est le dosage inverse de celui des sels d'argent : on

précipitera la solution du chlorure par l'azotate d'argent, après l'avoir additionnée d'acide azotique et on pèsera le chlorure d'argent en prenant les précautions indiquées au dosage de l'argent.

Le poids du chlorure d'argent multiplié par 0,2474 donnera le chiffre cherché calculé en chlore ; le même poids, multiplié par 0,2543 donnera le résultat calculé en acide chlorhydrique.

Dosage volumétrique du chlore dans les chlorures solubles. — Ce dosage est basé sur la précipitation du chlore au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent en présence de quelques gouttes de chromate de potasse. Ce dernier corps, par la coloration rouge du précipité qu'il forme avec les sels d'argent, indique la fin de la précipitation du chlore contenu dans la liqueur à analyser.

On prépare d'abord une solution décinormale d'argent contenant $10^{gr},8$ de métal pur par litre en dissolvant 17 grammes d'azotate d'argent fondu pur et en faisant 1 000 centimètres cubes de liqueur. Chaque centimètre cube de cette liqueur correspond à $0^{gr},00355$ de chlore.

Pour doser le chlore à l'aide de cette liqueur on prélève un volume déterminé de la solution de chlorure à essayer, on y ajoute quelques gouttes de la solution de chromate neutre, et à l'aide d'une burette on verse la solution décime d'argent, en agitant jusqu'à ce qu'une goutte produise un précipité rouge brique persistant. On note le nombre de centimètres cubes de liqueur ajoutée et on multiplie ce nombre par 0,00355 pour avoir la quantité de chlore.

DOSAGE DU CHLORE DANS LES CHLORURES DÉCOLORANTS

Réactifs nécessaires :

Sulfate d'indigo ;
Solution titrée d'acide arsénieux.

La valeur d'un chlorure décolorant dépend de la quantité de chlore actif qu'il contient : cette quantité se mesure en se basant sur ce fait qu'un litre de chlore à 0° et à 760 transforme en acide arsénique $4^{gr},434$ d'acide arsénieux, la fin de cette réaction étant constatée en présence du sulfate d'indigo qui ne se décolore que lorsque l'oxydation de l'acide arsénieux est terminée.

Solution titrée d'acide arsénieux. — *Méthode de Gay-Lussac.* — On pèse exactement $4^{gr},434$ d'acide arsénieux ; on les dissout, en chauffant légèrement, dans 32 grammes d'acide chlorhydrique à 22° B. étendu de son volume d'eau. On laisse refroidir et on fait un litre de dissolution.

Essai d'un chlorure décolorant. — Le degré chlorométrique français d'un chlorure décolorant est le nombre de litres de chlore à 0° et à 760 que peut mettre en liberté un kilogramme de ce chlorure. On le mesure de la façon suivante.

On pèse 10 grammes de l'échantillon moyen de chlorure, on les broie dans un mortier avec un peu d'eau de façon à en faire une bouillie épaisse qu'on décante dans une carafe jaugée d'un litre. On lave le mortier, on réunit les eaux de lavage, on complète à un litre exactement et on rend la liqueur homogène par l'agitation. On en remplit ensuite la burette graduée.

D'autre part, on mesure dans un verre 10 centimètres cubes de la liqueur d'acide arsénieux, on les étend d'eau et on les colore par quelques gouttes de la solution de sulfate d'indigo ; on verse dans ce verre, à l'aide de la burette, en agitant, la solution de chlorure, jusqu'à ce qu'une goutte provoque la décoloration de l'indigo. On note le volume de liqueur versée : soit $11^{cc}6$. On ne considère ce premier chiffre que comme approximatif.

Pour obtenir le chiffre exact, on recommencera l'essai

de la façon suivante : on mesurera de nouveau 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse, on les étendra d'eau et on y ajoutera goutte à goutte d'un seul coup, à l'aide de la burette, en agitant, $10^{cc}5$ de la solution de chlorure; puis on versera quelques gouttes de sulfate d'indigo et on terminera le titrage jusqu'à la décoloration. On notera alors le volume de liqueur chlorurée versée qui servira au calcul du degré chlorométrique.

Supposons qu'il ait fallu $11^{cc}3$: puisque 1 litre de la liqueur arsénieuse correspond à 1 litre de chlore et qu'on a pris 10 centimètres cubes, c'est que les $11^{cc}3$ de liqueur versée contiennent 10 centimètres cubes de chlore. On verra facilement qu'on obtient le degré chlorométrique par le calcul suivant

$$\text{Degré chlorométrique} = \frac{1\,000}{11,3} = 88,5.$$

CONVERSION DES DEGRÉS CHLOROMÉTRIQUES ANGLAIS ET FRANÇAIS

Degrés français.	Degrés anglais.	Degrés français.	Degrés anglais.	Degrés français.	Degrés anglais.	Degrés français.	Degrés anglais.
63	20,02	80	25,42	97	30,82	113	35,91
64	20,34	81	25,74	98	31,14	114	36,22
65	20,65	82	26,06	99	31,46	115	36,54
66	20,97	83	26,37	100	31,78	116	36,86
67	21,29	84	26,69	101	32,09	117	37,18
68	21,61	85	27,01	102	32,41	118	37,50
69	21,93	86	27,33	103	33,73	119	37,81
70	22,24	87	27,65	104	33,05	120	38,13
71	22,56	88	27,96	105	33,36	121	38,45
72	22,88	89	28,28	106	33,68	122	38,77
73	23,20	90	28,60	107	34,00	123	39,08
74	23,51	91	28,92	108	34,32	124	39,40
75	23,83	92	29,23	109	34,64	125	39,72
76	24,15	93	29,55	110	34,95	126	40,04
77	24,47	94	29,87	111	35,27	127	40,36
78	24,79	95	30,19	112	35,59	128	40,67
79	25,10	96	30,51				

Le degré français indique combien 1 kilogramme de chlorure de chaux donne de litres de chlore à 0° et 760^{mm} de pression.

Le degré anglais indique la quantité en poids de chlore actif dans 100 parties de chlorure de chaux. — C'est le degré employé en Allemagne, en Russie et en Amérique.

VI

BROME ET SES DÉRIVÉS

Dosage du brome dans les bromures solubles. — Le dosage du brome dans les bromures solubles s'effectue à l'état de bromure d'argent en opérant exactement, pour la précipitaton et la pesée, comme il est indiqué au dosage du chlore à l'état de chlorure d'argent.

Le poids du bromure d'argent trouvé, multiplié par 0,4255, donne le résultat cherché calculé en brome.

Les bromures insolubles sont transformés en bromure alcalin soluble par fusion avec 3 à 4 parties de carbonate de soude sec. On traite par l'eau après refroidissement, puis par l'acide azotique jusqu'à réaction acide; on précipite par l'azotate d'argent et on termine le dosage à la manière ordinaire.

Dosage de l'acide bromhydrique libre. — Ce dosage se fait comme il a été indiqué, à l'aide des solutions normales alcalines. 1 centimètre cube de ces solutions correspond à 0^{gr},081 d'acide bromhydrique.

VII

IODE ET SES DÉRIVÉS

Dosage volumétrique de l'iode.— Ce dosage est basé sur la transformation, par l'iode, de l'hyposulfite de soude

en tétrathionate de sodium. En présence de l'empois d'amidon, la coloration bleue d'iodure d'amidon n'apparaît que lorsque cette réaction est terminée.

Solutions décinormales d'iode et d'hyposulfite de soude. — Ces deux solutions s'équivalent volume à volume.

On pèse d'une part $12^{gr},7$ d'iode sec et pur, on les dissout dans une solution concentrée contenant environ 20 grammes d'iodure de potassium pur et on étend à un litre.

D'autre part on dissout $24^{gr},8$ d'hyposulfite de soude pur cristallisé, exempt de sulfite, et on en fait un litre de solution.

Ces solutions s'altèrent à la longue et il est nécessaire de les vérifier à chaque opération. Pour cela on prend le titre de la solution iodée par rapport à une nouvelle dissolution d'hyposulfite d'un titre connu, faite instantanément, et on ajuste au titre trouvé pour la solution iodée l'ancienne solution d'hyposulfite. — Si l'on n'a pas de nombreux dosages d'iode à faire, il est préférable, et cette remarque est générale pour toutes les solutions titrées, de ne préparer qu'une petite quantité de liqueur à la fois, au moment où le besoin s'en fait sentir.

Essai d'un iode du commerce. — On prélève 5 grammes de l'échantillon d'iode, on les dissout dans une solution d'iodure de potassium pur et on complète à un litre. On prélève 100 centimètres cubes de cette solution, on y verse à l'aide d'une burette, jusqu'à presque complète décoloration, la solution d'hyposulfite; on colore ensuite par l'addition de quelques centimètres cubes d'empois d'amidon et on continue l'addition de la liqueur d'hyposulfite jusqu'à décoloration complète; à ce moment, on ajoute un léger excès d'hyposulfite. Soit N, le volume total d'hyposulfite ajouté.

Cela fait, à l'aide d'une seconde burette, on verse dans le liquide la solution d'iode jusqu'à ce qu'une goutte fasse réapparaître la coloration bleue : soit n le volume de liqueur d'iode nécessaire. — Puisque les deux solutions s'équivalent, c'est comme si l'on n'avait ajouté réellement que N-n centimètres cubes de la solution d'hyposulfite. Or, 1 centimètre cube de cette liqueur correspond à $0^{gr},0127$ d'iode ; la quantité d'iode réel contenu dans 100 grammes du produit commercial sera donc donné par le calcul.

$$\frac{0,0127\ (N - n) \times 100}{0,5}$$

Dosage de l'iode dans les iodures solubles. — Ce dosage se fait encore à l'état d'iodure d'argent, exactement comme il a été indiqué au dosage des chlorures et de l'argent. On pèse l'iodure d'argent après l'incinération qui peut être faite sans les précautions indiquées au dosage des chlorures, car il ne se produit pas d'argent métallique pendant cette opération.

Le poids de l'iodure multiplié par 0,5404 donne le résultat cherché calculé en iode.

Les iodures insolubles sont rendus solubles par fusion avec le carbonate de soude comme les bromures.

NOTA. — Lorsque les chlorures, bromures, iodures sont mélangés, le dosage par les sels d'argent est impossible avant d'avoir effectué une séparation qu'on trouvera indiquée dans les traités plus spéciaux d'analyse quantitative.

VIII

FLUOR ET SES DÉRIVÉS

Acide fluorhydrique libre. — L'acide fluorhydrique est contenu dans des flacons ou des bonbonnes en gutta-

percha. On le dose volumétriquement à l'aide des solutions normales alcalines, en faisant l'essai dans une capsule de platine dans laquelle on a mis un poids connu de l'acide à essayer. Chaque centimètre cube de la solution alcaline normale correspond à $0^{gr},020$ d'acide fluorhydrique.

Dosage du fluor dans les fluorures insolubles. — On dose généralement l'acide fluorhydrique par augmentation de poids.

On place dans une capsule de platine un poids connu du fluorure à essayer et on le traite par l'acide sulfurique. On chauffe à la fin de l'opération pour chasser l'acide sulfurique et peser les sulfates restant comme résidu. On calculera l'acide fluorhydrique en tenant compte que 98 grammes d'acide sulfurique correspondent à 40 grammes d'acide fluorhydrique [1]. On pourra, s'il est nécessaire, doser l'acide sulfurique dans les sulfates résultant de l'attaque.

IX

CARBONE ET SES DÉRIVÉS

Analyse des combustibles.

Dans les combustibles naturels, anthracites et houilles, on dosera les matières volatiles, le carbone fixe, les cendres. Dans le coke on dosera le carbone fixe et les cendres en opérant comme pour la houille, sur un poids déterminé.

Humidité. — 5 grammes de l'échantillon moyen, réduit en poudre fine, seront mis à l'étuve à 100° jusqu'à poids

[1] Une augmentation de 58 grammes dans le poids de la capsule correspond par conséquent à 40 grammes de HFl.

constant. La différence entre le poids initial et ce dernier donnera la quantité d'eau qu'on rapportera à 100.

Matières volatiles. — Dans un creuset de platine muni d'un couvercle, on placera 5 grammes de l'échantillon et le creuset, étant couvert, sera chauffé au rouge, dans le four à moufle, pendant une heure. On laissera ensuite refroidir et on pèsera. La différence du poids trouvé au poids initial indiquera le poids des matières volatiles. On les rapportera à 100.

Coke. — Le poids de la substance restant dans le creuset, après disparition des matières volatiles, indiquera le poids du coke.

Carbone fixe. — *Cendres.* — Le creuset contenant le coke, dépourvu de son couvercle, sera chauffé au rouge, dans le four à moufle ou sur un bec de gaz donnant une flamme suffisante, jusqu'à poids invariable : à ce moment le résidu est blanc jaunâtre et ne contient plus de charbon. On laisse refroidir et on pèse.

On a ainsi le poids des cendres. Ce poids retranché du poids du coke donne le poids du carbone fixe.

Pouvoir calorifique. — La détermination du pouvoir calorifique d'un combustible est très importante, mais nous ne pouvons que la traiter incomplètement ici.

Cette détermination se fait soit au moyen de la bombe calorimétrique de Mahler, soit au moyen de calorimètres spéciaux, en mesurant pour un poids donné de combustible brûlé, 1° soit l'élévation de température d'un volume déterminé d'eau ou d'air ; 2° soit le poids de glace fondue ; 3° soit la quantité d'eau vaporisée.

Lorsqu'on n'aura pas entre les mains les appareils nécessaires, on pourra déterminer, par la méthode d'analyse élémentaire indiquée plus loin, les quantités d'hydro-

gène et de carbone que le combustible contient. Le pouvoir calorifique théorique du combustible soumis à l'analyse sera donné par la formule :

$$W = \frac{34\,500\left(H - \frac{1}{8}O\right) + 8000\,C}{100}$$

dans lequelle W représente le nombre de calories dégagées par la combustion d'une partie en poids du combustible sec ; H, O, C, les proportions centésimales d'hydrogène, d'oxygène et de carbone renfermées dans le combustible.

Ce chiffre indique, bien entendu, le pouvoir calorifique théorique ; il n'est jamais atteint dans la pratique.

Dosage de l'acide carbonique dans les carbonates, les calcaires, etc. — Les acides décomposent les carbonates en mettant l'acide carbonique en liberté : le dosage de ce gaz est basé sur la mesure de la perte de poids que subit la substance par suite du traitement à l'acide.

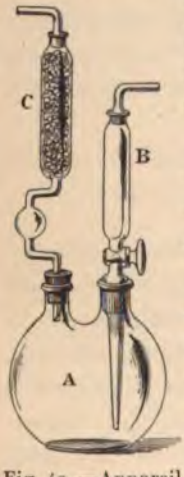


Fig. 42. — Appareil de M. E. Fleurent pour le dosage de l'acide carbonique.

De nombreux appareils ont été imaginés pour effectuer ce dosage ; nous donnons ici la description de celui que nous avons imaginé nous-même et qui nous a toujours donné d'excellents résultats. Il se compose d'une fiole A, à fond plat, de 100 centimètres cubes environ de capacité, surmontée 1° d'un tube à robinet B, dans lequel on place l'acide ; 2° d'un tube à dégagement C, portant une petite boule et une partie plus large remplie de ponce sulfurique (fig. 42).

Les extrémités libres des tubes. C et B sont fermées au moyen de petits bouchons de liège pendant les pesées ; l'appareil est construit de

façon à pouvoir être facilement placé sur le plateau d'une balance de 300 grammes.

Le dosage s'effectue de la façon suivante : 1° le tube B est rempli d'acide chlorhydrique, le robinet étant fermé; 2° $0^{gr},500$ à 1 gramme de calcaire, suivant le degré de pureté, sont introduits dans la fiole A, avec une quantité d'eau suffisante pour fermer l'extrémité du tube B; puis, le tube C étant placé, les extrémités libres fermées, on prend le poids P de l'appareil et de son contenu.

L'appareil étant ensuite déposé sur un support, on ouvre légèrement le robinet du tube B et on fait couler un peu d'acide chlorhydrique; on agite doucement pour favoriser l'attaque; lorsque le dégagement a cessé, on fait couler une nouvelle quantité d'acide, on agite, et on continue ainsi en ayant soin, à la dernière opération, de laisser encore un peu d'acide au-dessus du robinet. On porte alors doucement le liquide de la fiole A à l'ébullition qu'on maintient pendant quelques minutes, jusqu'à ce que la vapeur d'eau commence à se condenser dans la boule du tube C. On laisse refroidir quelques instants, puis on met l'extrémité du tube B en relation avec un tube à chlorure de calcium et, l'extrémité du tube C communiquant avec un aspirateur, on fait passer assez lentement, pendant quelques instants, un courant d'air destiné à chasser l'acide carbonique qui aurait pu rester dans l'appareil. On ferme alors les extrémités libres de l'appareil, on laisse refroidir complètement et on pèse après avoir ouvert un instant et refermé l'extrémité du tube C. On a alors un poids p; $P - p$ indique le poids de l'acide carbonique dégagé que l'on rapporte à 100 parties du produit analysé.

X

ANALYSE DES SILICATES

VERRES, KAOLIN, FELDSPATHS

Corps à doser :

Silice.	Chaux.
Plomb.	Magnésie.
Fer.	Potassium.
Alumine.	Sodium.

Réactifs :

Acide chlorhydrique.	Solution titrée de permanganate de potasse
Mélange de carbonate de soude et de potasse.	Oxalate d'ammoniaque.
Hydrogène sulfuré.	Phosphate de soude.
Ammoniaque.	Acide fluorhydrique.
Acide sulfurique.	Chlorure de platine.

Les silicates se divisent en deux catégories : 1° silicates attaquables par les acides chlorhydrique, azotique ou sulfurique ; 2° silicates inattaquables par les acides.

Silicates attaquables par les acides. — Le silicate est réduit en poudre très fine et placé dans une capsule de platine avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. On chauffe doucement jusqu'à dissolution complète et on évapore au bain-marie jusqu'à siccité ; la capsule est ensuite placée dans une étuve et maintenue pendant une heure au moins à 115-120°. Dans ces conditions, la silice est complètement insolubilisée. On reprend le résidu par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique en chauffant légèrement, on filtre et on lave complètement.

Le poids du résidu, après calcination, donne le poids de la silice. La liqueur filtrée, amenée à un volume connu, sert à la recherche qualitative et quantitative des métaux combinés à la silice.

Silicates insolubles dans les acides. — On prépare un mélange à équivalents égaux de 69 grammes de carbonate de potasse, 53 grammes de carbonate de soude, tous deux purs et secs. On pèse 1 à 2 grammes du silicate réduit en poudre fine et on les mêle intimement dans un creuset de platine, à 4 fois le poids du mélange précédent.

On commence par chauffer ensuite doucement le creuset; puis on le porte progressivement au rouge, au moyen de la lampe d'émailleur, et on le maintient à cette température jusqu'à fusion tranquille.

On laisse refroidir, on place le creuset dans une capsule de porcelaine et on dissout avec précaution la masse dans l'acide chlorhydrique étendu. On évite avec soin les projections occasionnées par le dégagement d'acide carbonique. Lorsque l'attaque est terminée, on sort le creuset, on le lave, et la liqueur est évaporée à sec comme précédemment pour le dosage de la silice.

On dose les métaux, après recherche qualitative, métaux autres que le potassium et le sodium, dans la liqueur filtrée amenée à un volume déterminé. On aura le plus souvent à doser le plomb, l'alumine et le fer, la chaux et la magnésie.

Dosage du plomb. — Un volume connu de la liqueur est traité par un courant d'hydrogène sulfuré ; on précipite ainsi le plomb à l'état de sulfure. On filtre. La liqueur filtrée est mise de côté pour servir aux autres déterminations. On lave ensuite le précipité de sulfure de plomb, et on termine le dosage par la méthode ordinaire indiquée à l'analyse des sels de plomb.

Dosage du fer et de l'alumine. — A deux volumes égaux de la liqueur séparée du plomb, on ajoute, à une douce chaleur, un excès d'ammoniaque ; on précipite ainsi le fer et l'alumine. On filtre et on lave complètement. Un des précipités est séché et pesé après calcination : on a ainsi le poids du fer et de l'alumine.

L'autre précipité est dissous dans l'acide sulfurique étendu et on y dose le fer par le permanganate. On peut alors calculer l'alumine par différence.

Une autre méthode consiste à fondre le précipité séché de fer et d'alumine avec de la potasse dans un creuset d'argent. L'oxyde de fer reste insoluble. On reprend par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'alumine dans la dissolution par l'ammoniaque.

Dosage de la chaux. — Dans la liqueur séparée du fer et de l'alumine on dosera la chaux par l'acide sulfurique ou l'oxalate d'ammoniaque, ainsi qu'il est indiqué au dosage des sels de chaux.

Dosage de la magnésie. — Dans la liqueur séparée de la chaux on dosera la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ainsi qu'il est indiqué au dosage des sels de magnésie.

Dosage des métaux alcalins. — La liqueur obtenue après l'attaque aux carbonates alcalins ne peut pas servir au dosage de ces métaux, puisqu'ils y ont été introduits par les nécessités de la méthode ; il faut alors avoir recours à un autre procédé.

On attaque alors le silicate, dans une capsule de platine, par l'acide fluorhydrique : lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on ajoute de l'acide sulfurique, on chauffe jusqu'à disparition de l'acide fluorhydrique combiné, puis on chasse l'excès d'acide sulfurique. On dissout

ensuite les sulfates dans l'eau. On se débarrasse, par les méthodes indiquées à l'analyse qualitative, de tous les métaux autres que les métaux alcalins ; on peut alors doser le potassium à l'état de chloroplatinate, et, après séparation de ce métal et du platine en excès, peser le sodium à l'état de sulfate.

NOTA. — C'est seulement lorsque les recherches quantitatives s'adresseront à un verre quelconque qu'il faudra s'assurer de la présence du plomb. Dans le cas des kaolins et des feldspaths, cette recherche est inutile.

Analyses de divers kaolins.

PROVENANCE	Silice.	Alumine.	Eau.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Résidu.
Saint-Yrieix.....	36,25	33,35	12,00	»	2,40	«	»	16,00
Plymton (Devonshire)..	44,26	36,81	12,74	2,72		»	»	4,30
Passau.....	45,34	35,18	17,24	1,55		»	»	3,48
Aue.....	35,89	34,12	11,09	»	0,69	»	»	18,00
Sosa.....	45,07	38,15	9,69	»	1,80	»	»	5,53
Lochkarewska. ..	46,75	34,98	13,70	1,25	0,48	0,29	1,34	0,95
Tong-Kong (Chine)	50,50	33,70	11,20	»	0,80	1,90	»	1,08
Sy-Kang.....	55,3	30,3	8,2	»	0,40	1,10	2,70	2,00

ANALYSE QUANTITATIVE
DES PRODUITS MÉTALLIQUES
ET DE LEURS DÉRIVÉS

I. — Aluminium.

DOSAGE DANS LES SELS D'ALUMINIUM

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT D'OXYDE Al^2O^3

Réactifs :

Ammoniaque.
Chlorhydrate d'ammoniaque.

Le dosage de l'aluminium, dans ses conbinaisons, est basé sur la précipitation du métal, sous forme d'alumine, par l'ammoniaque ; le résidu pesé a pour formule, Al^2O^3.

On opère comme il suit : la dissolution contenant le sel d'aluminium est additionnée d'une quantité notable de chlorhydrate d'ammoniaque, puis d'un léger excès d'ammoniaque. On porte à l'ébullition jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale. On filtre, on lave à l'eau bouillante le précipité, puis on le sèche.

Le filtre est ensuite incinéré dans un creuset de porcelaine ou de platine taré ; on maintient au rouge pendant 1/4 d'heure.

On pèse après refroidissement. Le chiffre obtenu par différence, multiplié par 0,534, donne le résultat calculé en aluminium.

MINERAIS D'ALUMINIUM

Réactifs :

Acide sulfurique.
Ammoniaque.
Chlorhydrate d'ammoniaque.
Liqueur titrée de permanganate.

Les minerais les plus répandus sont : la bauxite et la cryolithe. La bauxite est de l'alumine mélangée avec des proportions variables d'oxyde de fer.

La cryolithe est un fluorure double d'aluminium et de sodium représenté par la formule $Al^2Fl^6, 6NaFl$.

Bauxite. — Dans la bauxite on dose généralement :

La silice,
L'oxyde de fer,
L'alumine,
La soude,
L'eau.

Silice. — On chauffe 1 gramme de minerai, soigneusement échantillonné et finement pulvérisé, avec environ 30 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Il faut à peu près 3 à 4 heures pour que l'attaque soit complète. Au bout de ce temps, on filtre la liqueur pour recueillir la silice ; le résidu lavé, séché, puis calciné et pesé fait connaître le poids de cette silice.

La liqueur filtrée est amenée à 200 centimètres cubes ; elle contient l'alumine et la soude à l'état de sulfates.

Oxyde de fer. — Sur 100 centimètres cubes de liqueur filtrée, correspondant à un demi-gramme de bauxite, on dose le fer par la liqueur titrée de permanganate. (Voyez *Dosage du fer.*)

Alumine. — Aux 100 centimètres cubes qui restent, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque; puis la liqueur est portée à l'ébullition, jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale.

Le précipité, composé d'oxyde de fer et d'alumine, est filtré et séché.

La liqueur filtrée est conservée pour le dosage de la soude.

Si du poids du précipité pesé après calcination on retranche le poids de l'oxyde de fer trouvé précédemment, on obtient le poids de l'alumine.

Soude. — La liqueur séparée de l'oxyde de fer et de l'alumine contient encore la soude ; on l'évapore à sec dans une capsule de platine tarée et, après calcination au rouge pour faire disparaître le sulfate d'ammoniaque, on pèse le sulfate de soude ainsi obtenu. Ce poids multiplié par 0,436 donne le poids de la soude.

Eau. — On calcineau rouge vif 5 grammes de bauxite bien pulvérisée, jusqu'à ce que la matière ne perde plus à la pesée.

CRYOLITHE. — On y dose généralement :

Le fluor,
L'aluminium,
Le sodium.

On attaque la matière, réduite en poudre fine, par l'acide sulfurique concentré dans une capsule de platine.

Quand l'attaque est terminée, on évapore lentement à sec, jusqu'à ce que les vapeurs sulfuriques aient complètement disparu. Le fluor se trouve déplacé, tandis que l'aluminium et le sodium restent à l'état de sulfates.

Ces sulfates sont redissous à l'aide d'un peu d'acide chlorhydrique, et on étend d'eau.

A la solution obtenue on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque pour précipiter l'alumine qui est dosée comme précédemment; la liqueur filtrée séparée de l'alumine contenant encore la soude est traitée comme dans l'analyse de la bauxite.

Les poids d'alumine et de soude devront être calculés en aluminium et sodium.

Le poids d'alumine multiplié par 0,534 donne l'aluminium.

Le poids de sulfate de soude multiplié par 0,324 donne le sodium.

Le fluor est dosé par différence.

ALUMINIUM MÉTALLIQUE

Dans l'aluminium métallique on dose généralement :

Le silicium libre,
Le silicium combiné,
Le fer.

On dissout dans un ballon 2 grammes de métal dans 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique très étendu et additionné de quelques gouttes d'acide azotique; le tout est évaporé à sec et maintenu quelque temps à 110°.

Silicium et silice. — On reprend par l'acide chlorhydrique et on chauffe pour dissoudre le chlorure d'aluminium formé; on recueille sur un filtre le silicium et la silice et on incinère ce filtre. Ses cendres sont d'abord pesées; puis on les chauffe quelques instants dans un creuset de platine avec de l'acide fluorhydrique, jusqu'à ce que toute la silice ait disparu à l'état de fluorure de silicium.

Après calcination au rouge sombre, on pèse le silicium. On calcule la silice par différence.

Fer. — Dans la liqueur filtrée séparée du silicium on

dose le fer avec la solution titrée de permanganate. (*Voyez Dosage du fer.*)

II. — Ammonium.

DOSAGE DANS LES SELS D'AMMONIUM

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT DE CHLOROPLATINATE D'AMMONIUM $PtCl^4, 2(AzH^4,Cl)$.

Réactifs :

Les mêmes que ceux employés dans le dosage du potassium.

Le plus souvent on dose l'ammoniaque par distillation et titrage volumétrique, comme il est indiqué au dosage de l'azote ammoniacal.

On peut aussi doser l'ammoniaque par la méthode pondérale en précipitant l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate; les détails opératoires sont identiques à ceux du dosage de potassium. (Voyez *Sels de potassium.*)

Le poids du chloroplatinate d'ammonium multiplié par 0,077 donne le résultat calculé en ammoniaque.

Il est bon de contrôler le résultat en dissolvant dans l'eau bouillante le chloroplatinate d'ammonium, et d'en précipiter par le formiate de soude le platine métallique comme pour le chloroplatinate de potasse.

Le poids du platine métallique, résultant de cette précipitation, multiplié par 0,172, donne la quantité d'ammoniaque contenue dans le chloroplatinate.

III. — Antimoine.

SELS D'ANTIMOINE

DOSAGE DE L'ANTIMOINE PAR PESÉE A L'ÉTAT DE SULFURE Sb^2S^3

Réactifs :

Acide tartrique.
Hydrogène sulfuré.
Acide carbonique.

On ajoute à la solution, contenant l'antimoine, un excès d'eau et on redissout le précipité formé avec un léger excès d'acide tartrique.

On précipite par l'hydrogène sulfuré, puis on laisse déposer pendant plusieurs heures, à une douce chaleur.

Quand le sulfure est bien rassemblé, on filtre sur un tube de Soxhlet taré, puis on lave à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ; le tube est mis ensuite à sécher.

Le précipité sec est alors chauffé dans un courant d'acide carbonique sec pour chasser l'eau et le soufre qu'il contient. On pèse après refroidissement.

Le sulfure ainsi obtenu a pour formule Sb^2S^3 ; le poids multiplié par 0,714 donne l'antimoine métallique.

MINERAIS D'ANTIMOINE

Réactifs :

Carbonate de soude sec.
Soufre.
Carbonate d'ammoniaque.

Le principal minerai est le sulfure d'antimoine appelé stibine ; il contient de petites quantités d'arsenic, de plomb et de fer.

On n'y dose généralement que l'antimoine.

On commence par attaquer le minerai par fusion avec un mélange de carbonate de soude sec et de soufre, dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle.

Pour 1 gramme de minerai on emploie un mélange composé de 3 grammes de carbonate de soude et 3 grammes de soufre.

La masse fondue est reprise par l'eau bouillante, on jette sur un filtre.

La liqueur filtrée contient en solution le sulfure d'antimoine mélangé à un peu de sulfure d'arsenic.

A cette liqueur filtrée on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide pour précipiter les sulfures d'antimoine et d'arsenic. Ces sulfures sont jetés sur un filtre. Après lavage à l'eau on bouche la douille de l'entonnoir. On remplit alors le filtre avec une solution de carbonate d'ammoniaque qui doit séjourner vingt-quatre heures sur le précipité.

Au bout de ce temps on laisse écouler le liquide pour laver, d'abord avec du carbonate d'ammoniaque et ensuite avec de l'eau. Il reste sur le filtre du sulfure d'antimoine bien pur que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré pour le traiter comme il est indiqué à l'analyse des sels d'antimoine.

IV. — Argent.

SELS D'ARGENT

DOSAGE DE L'ARGENT PAR PESÉE A L'ÉTAT DE CHLORURE Ag Cl.

Réactifs :

Acide nitrique pur.
Acide chlorhydrique pur.

La liqueur, étendue et acidulée par quelques gouttes d'acide azotique, est chauffée vers 70° dans un verre de bohême. On y ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de flocons blancs par addition de ce réactif.

La liqueur est maintenue à 70° pour laisser le précipité se rassembler.

Quand celui-ci est bien tombé au fond du vase, on décante sur un filtre la partie claire ; puis on lave le précipité, autant que possible par décantation, avec de l'eau chaude acidulée par l'acide nitrique. On termine par un lavage à l'eau pure et en versant tout le précipité sur le filtre.

Le filtre est mis ensuite à sécher ; le chlorure d'argent en est détaché pour être mis de côté sur un papier glacé recouvert d'un entonnoir.

On incinère le filtre dans une petite capsule de porcelaine tarée ; sur les cendres on ajoute quelques gouttes d'acide azotique d'abord, d'acide chlorhydrique ensuite.

La capsule est alors chauffée légèrement pour évaporer ces liquides ; puis on y ajoute le chlorure d'argent mis de côté.

On chauffe alors jusqu'à ce que la masse de chlorure d'argent commence à fondre sur les bords. On laisse refroidir et on pèse. Le poids du chlorure d'argent AgCl, multiplié par 0,752 donne le résultat cherché, calculé en argent métallique.

MINERAIS D'ARGENT

On rencontre le plus souvent deux sortes de minerais :

1° L'argent chloruré disséminé dans une gangue ferrugineuse ;

2° Les minerais noirs qui contiennent l'argent combiné avec le soufre, l'arsenic et l'antimoine.

L'essai des minerais d'argent se fait ordinairement par coupellation ; ce procédé consiste à extraire l'argent métallique contenu dans le minerai et à le peser ensuite.

La méthode comprend deux phases :

1° La scorification qui consiste à faire passer tout l'argent du minerai dans un culot de plomb ;

2° La coupellation qui a pour but d'extraire l'argent contenu dans l'alliage du plomb.

Scorification. — Pour obtenir l'alliage de plomb on

fond le minerai (de 5 à 20 grammes suivant sa richesse) avec le mélange ci-dessous :

Litharge	100 grammes
Carbonate de soude	40 —
Borax	40 —
Nitre	5 —

Lorsque le minerai est un minerai chloruré, on remplace le nitre par 1 gramme de charbon.

Le minerai est mélangé intimement avec le fondant et le tout est introduit dans un creuset de terre ; on recouvre la masse d'une légère couche de carbonate de soude.

On chauffe ensuite fortement jusqu'à fusion, dans un fourneau à coke ; on sort le creuset pour le laisser refroidir et le casser ensuite pour en retirer le culot de plomb.

Coupellation. — La coupellation est basée sur la propriété que possède l'oxyde de plomb fondu d'être absorbé par les vases poreux, appelés coupelles, l'argent restant au contraire à la surface ; les métaux étrangers se dissolvent dans l'oxyde de plomb en fusion et sont entraînés avec lui.

Les coupelles sont faites avec de la cendre d'os ; elles absorbent environ le double de leur poids d'oxyde de plomb.

Le poids de la coupelle doit être égal au poids de l'alliage de plomb à traiter.

L'opération se fait dans un fourneau à moufle. On place la coupelle sur la sole de la moufle ; quand elle est arrivée au rouge vif on y introduit le culot de plomb ; on ferme la porte du four en laissant toutefois un jour suffisant pour pouvoir observer l'essai et permettre l'accès de l'air.

La masse métallique entre bientôt en fusion, s'anime

d'un mouvement giratoire et des taches brillantes apparaissent à sa surface ; en même temps des fumées blanches se forment au-dessus de la coupelle. Ces fumées guident l'essayeur pour régler la température.

Vers la fin de l'opération, les taches brillantes prennent une apparence irisée pour disparaître tout à coup ; le bouton d'argent apparaît alors dans toute sa pureté.

On donne à ce phénomène le nom d'*éclair*, il indique la fin de l'opération.

Il ne faut pas refroidir trop brusquement la coupelle, afin d'éviter les pertes dues au *rochage* de l'argent ; on désigne sous ce nom le fait que ce métal, abandonnant rapidement l'oxygène de l'air qu'il avait absorbé pendant la fusion, se boursoufle vivement et peut être en partie projeté en dehors de la coupelle.

Il importe donc de refroidir lentement celle-ci.

Dans ce but, aussitôt après l'apparition de l'éclair, on entr'ouvre la porte du four en rapprochant peu à peu la coupelle de l'entrée, de manière à obtenir un refroidissement aussi lent que possible.

Quand la coupelle est froide, on détache le bouton d'argent pour le nettoyer avec une brosse dure ; puis on le pèse.

ALLIAGES D'ARGENT

Le titre des alliages d'argent a besoin d'être déterminé avec une grande précision.

La méthode adoptée par les hôtels des monnaies, donnant d'excellents résultats, sera décrite ici.

Elle consiste dans l'emploi de liqueurs titrées, au nombre de trois :

1° Une solution normale de sel marin dont 100 centimètres cubes précipitent 1 gramme d'argent fin dissous dans l'acide azotique. Un litre de cette solution contient $5^{gr},42$ de chlorure de sodium fondu pesé exactement ;

2° Une solution décinormale de sel obtenue en mesurant 100 centimètres cubes de la précédente et étendant à 1 litre;

3° Une liqueur décinormale d'argent correspondant à la solution décinormale de sel. On l'obtient en dissolvant 1 gramme d'argent fin dans 15 centimètres cubes environ d'acide azotique et amenant le volume à 1 litre.

Quand on veut titrer exactement un alliage d'argent, on commence, à moins qu'il ne soit connu déjà, par en déterminer le titre approximatif, au moyen de la coupellation.

Soit, par exemple, à titrer un alliage au titre approximatif de 0,885 d'argent.

On pèse un poids tel qu'il contienne de l'alliage, 1 gramme d'argent fin. Ce poids s'obtient en effectuant le calcul suivant :

$$\frac{1}{0,885} = 1 \text{ gr}, 129.$$

On pèse donc exactement $1^{gr},129$ d'alliage et on introduit cette quantité dans un flacon bouchant à l'émeri, on ajoute de l'acide azotique étendu et on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète du métal. Les vapeurs rutilantes sont chassées au moyen d'un courant d'air.

A cette dissolution on ajoute en une seule fois 100 centimètres cubes de solution normale de sel marin et après une vigoureuse agitation on laisse reposer. A la liqueur claire qui surnage on ajoute 1 centimètre cube de la solution décinormale de sel; s'il se forme un précipité, agiter de nouveau pour laisser reposer et ajouter encore 1 centimètre cube de solution décinormale de sel.

On continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de flocons blancs par addition de liqueur décinormale de sel.

En supposant que l'on ait introduit dans le flacon 4 centimètres cubes de liqueur décinormale, si le quatrième

centimètre cube n'a produit aucun effet, c'est que la dissolution d'argent était précipitée totalement après addition du troisième centimètre cube ; comme il est à craindre que ce troisième centimètre cube ait apporté lui-même un excès de chlorure de sodium, on admet que la liqueur était précipitée exactement avec 2 centimètres cubes et demi de solution décinormale de sel.

$1^{gr},129$ d'alliage contient donc $1^{gr},0025$ d'argent fin. Le calcul ci-dessous permet d'obtenir le titre de l'alliage,

$$\frac{1,0025 \times 1\,000}{1,129} = 887 \text{ millièmes.}$$

Si après avoir ajouté le premier centimètre cube de liqueur décinormale de sel, il ne s'était manifesté aucun trouble, l'alliage serait inférieur au titre supposé ; par conséquent la quantité pesée de cet alliage ne contiendrait pas 1 gramme d'argent fin et il pourrait y avoir du chlorure de sodium en excès dans le flacon.

C'est alors qu'il faut employer la solution décinormale d'argent. On ajoute d'abord à l'essai un centimètre cube de cette solution pour saturer le centimètre cube de liqueur décinormale introduit ; puis on procède à l'addition successive de 1 centimètre cube de solution décinormale d'argent jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On opère exactement comme il a été expliqué antérieurement pour la solution décime de sel. On retranche le dernier centimètre cube, plus la moitié de l'avant-dernier.

Admettons qu'il ait fallu employer 6 centimètres cubes de solution décime d'argent, cela ne fera en réalité que $4^{cc},5$: l'alliage contient donc $1^{gr} - 0^{gr},0045$ d'argent fin ; soit $0^{gr},9955$.

Le titre de l'alliage sera :

$$\frac{0,9955 \times 1\,000}{1,129} = 881 \text{ millièmes.}$$

Ces essais sont faussés par la présence du mercure.

Pour mesurer exactement les 100 centimètres cubes de solution normale de sel marin, il est bon de se servir de

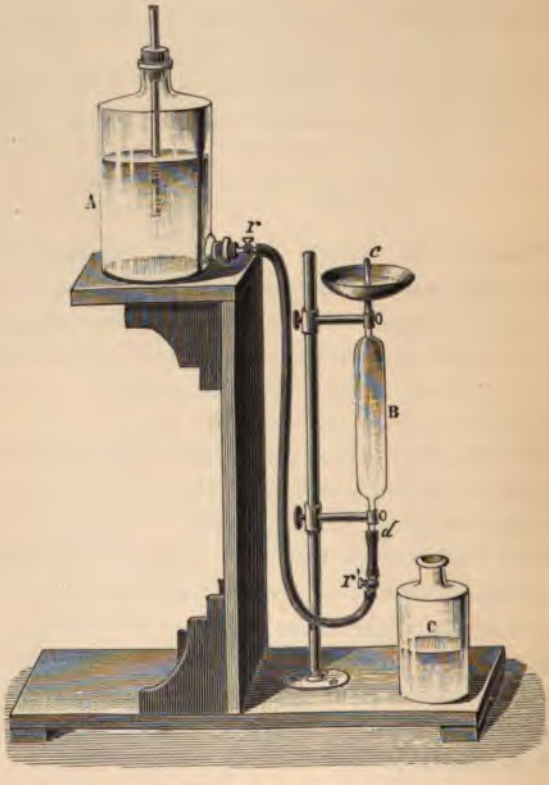


Fig. 43. — Pipette pour les essais d'argent.

la pipette (fig. 43) en usage dans les hôtels des monnaies.

La pipette est reliée au flacon (A), contenant la solution normale de sel, par un tube de caoutchouc, muni d'un robinet (r').

En ouvrant le robinet, on fait déborder quelques

gouttes de liquide dans le bassin placé à cet effet; puis on bouche avec le doigt la partie supérieure de la pipette et on enlève le tube de caoutchouc.

Il ne reste plus qu'à placer le flacon, contenant l'essai, au-dessous de la pipette pour faire écouler le liquide en soulevant le doigt.

V. — Arsenic.

DOSAGE DANS LES SELS ARSÉNIEUX

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

Réactifs :

Solution décinormale d'iode.	Sulfite de soude.
Empois d'amidon.	Carbonate de soude.
	Bicarbonate de soude.

Ce dosage est basé sur la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique par l'iode. On se sert comme indicateur de l'empois d'amidon.

L'acide arsénieux est oxydé aux dépens de l'eau et l'iode passe à l'état d'acide iodhydrique d'après la réaction :

$$As^2O^3 + 4\,I + 2\,H^2O = As^2O^5 + 4\,HI.$$

Si on est en présence de l'acide arsénique ou d'un arséniate, il faut commencer par réduire la liqueur au minimum d'oxydation.

A cet effet, on ajoute du sulfite de soude et un excès d'acide chlorhydrique ; on laisse digérer pendant plusieurs heures, puis on chauffe, sans faire bouillir, jusqu'à disparition de l'odeur d'acide sulfureux.

L'arsenic se trouve alors dissous à l'état de trichlorure ; c'est pour cette raison qu'il faut éviter de faire bouillir, ce composé étant très volatil.

La liqueur est neutralisée par du carbonate de soude ;

on rend ensuite alcalin avec du bicarbonate de soude en excès ; les alcalis caustiques réagissant sur l'iode doivent être exclus pour cette opération.

Cette liqueur arsénieuse ainsi préparée est titrée avec la solution décinormale d'iode en s'arrêtant dès qu'il se produit une coloration bleue de l'empois d'amidon ajouté.

La solution décinormale d'iode s'obtient en dissolvant $12^{gr},7$ d'iode sec dans une solution aqueuse de 20 grammes d'iodure de potassium, pour étendre ensuite à 1 litre d'eau.

1 centimètre cube de cette liqueur $= 0^{gr},00495$ d'anhydride arsénieux As^2O^3.

DOSAGE DANS LES SELS ARSÉNIQUES

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT D'ARSÉNIATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN $AsO^4Mg(AzH^4),H^2O$

Réactifs :

Ammoniaque.	Chlorate de potasse.
Mixture magnésienne.	Acide chlorhydrique.

Si tout l'arsenic de la liqueur n'était pas à l'état d'acide arsénique, on ajouterait de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse par petites portions, en chauffant légèrement pour produire l'oxydation.

A la dissolution d'acide arsénique on ajoute un excès d'ammoniaque, puis le mélange magnésien. (Voyez *Dosage de l'acide phosphorique.*)

Avec une baguette recouverte de caoutchouc à l'une de ses extrémités, on agite la liqueur vigoureusement en frottant la partie du verre avec le caoutchouc jusqu'à apparition du précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Le tout est ensuite abandonné pendant douze heures.

Au bout de ce temps on recueille le précipité sur un filtre taré ; on lave à l'eau ammoniacale. Le filtre est

séché à 100°; on note la pesée lorsque le poids ne varie plus.

Le poids trouvé par différence multiplié par 0,605 donne le résultat calculé en anhydride arsénique As^2O^5.

Dans ce dosage le filtre ne peut être incinéré comme dans le cas du phosphate ammoniaco-magnésien, la calcination de l'arséniate ammoniaco-magnésien entraînant des pertes d'arsenic.

VI. — Baryum.

SELS DE BARYUM

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT DE SULFATE DE BARYTE SO^4Ba

Réactifs :

Acide chlorhydrique.
Acide sulfurique.
Chlorure de baryum.

La liqueur contenant le sel de baryum est d'abord acidulée par l'acide chlorhydrique et chauffée presque à l'ébullition. On y ajoute, en agitant, un excès d'acide sulfurique étendu et bouillant. On continue à chauffer jusqu'à ce que le liquide devienne facilement limpide par le repos ; on profite de ce moment pour faire tomber dans la partie claire une goutte d'acide sulfurique et s'assurer ainsi que ce dernier est en excès.

On lave à l'eau bouillante par décantation en versant les eaux de lavage sur un filtre, puis on y fait tomber le précipité, en lavant toujours à l'eau bouillante. Le lavage doit être continué tant que la liqueur filtrée se trouble par addition de chlorure de baryum.

Le filtre est mis à sécher. On détache alors le précipité du filtre. Ce dernier est incinéré dans un creuset de porcelaine taré : on ajoute sur les cendres une ou

deux gouttes d'acide sulfurique pour transformer en sulfate le sulfure de baryum formé pendant l'incinération. On chauffe pour chasser les dernières traces d'acide sulfurique. On ajoute dans le creuset le précipité mis de côté sur une feuille de papier glacé. On chauffe au rouge pendant quelques instants, on laisse refroidir et on pèse à nouveau.

Le poids du sulfate de baryte obtenu multiplié par 0,588 donne le résultat cherché calculé en bayrum.

VII. — Bismuth.

SELS DE BISMUTH

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT D'OXYDE Bi^2O^3

Réactifs :

Hydrogène sulfuré.
Acide azotique.

Le métal est d'abord précipité à l'état de sulfure, lequel sera transformé en azotate, puis en oxyde.

On acidule la liqueur contenant le sel de bismuth par l'acide acétique, pour empêcher la précipitation d'un sel basique et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution étendue d'eau.

Le précipité de sulfure de bismuth est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Le filtre encore humide est chauffé avec de l'acide azotique, dans un verre de bohême, pour redissoudre le sulfure.

Quand la solution est complète, on étend d'un peu d'eau, on jette sur un filtre et on lave en employant le moins d'eau possible. La liqueur filtrée, évaporée à sec dans une capsule de porcelaine tarée, laisse un résidu d'azotate de bismuth.

On calcine, avec précaution, ce résidu pour transformer l'azotate de bismuth en oxyde fondu Bi^2O^3 qui est pesé après refroidissement.

Le poids de cet oxyde de bismuth multiplié par 0,896 donne le résultat cherché calculé en bismuth.

VIII. — Cadmium.

SELS DE CADMIUM

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT DE SULFURE CdS

Réactifs nécessaires :

Hydrogène sulfuré.
Carbonate de soude.
Acide chlorhydrique.

Si la dissolution renfermait une trop grande quantité d'acide libre, il faudrait commencer par neutraliser avec du carbonate de soude la plus grande partie de l'acide.

Si la solution était alcaline, on acidifierait légèrement par l'acide chlorhydrique.

On fait ensuite passer le courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cadmium précipité est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et séché à 110°.

On pèse; le poids du sulfure de cadmium obtenu multiplié par 0,777 donne le résultat cherché en cadmium.

IX. — Calcium.

DOSAGE DANS LES SELS DE CALCIUM

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION A L'ÉTAT D'OXALATE ET PESÉE A L'ÉTAT DE SULFATE SO^4Ca.

Réactifs nécessaires :

Ammoniaque.
Oxalate d'ammoniaque.
Acide sulfurique pur.
Chlorure de baryum.

Ce dosage consiste dans la précipitation de la chaux à l'état d'oxalate.

L'oxalate de chaux chauffé au rouge donne un mélange de chaux et de carbonate de chaux. En ajoutant à ce mélange de l'acide sulfurique, on obtient le sulfate de chaux.

On opère comme il suit : on rend la solution légèrement alcaline avec de l'ammoniaque. On ajoute ensuite un excès d'oxalate d'ammoniaque et on laisse déposer pendant vingt-quatre heures dans un endroit chaud.

Au bout de ce temps on verse sur un filtre, d'abord le liquide clair, puis le précipité. On doit détacher autant que possible le précipité adhérent à la paroi du vase, en frottant celle-ci à l'aide d'une baguette munie d'un caoutchouc; avec un jet de pissette on fait tomber sur le filtre le précipité détaché.

Il faut laver à l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus de louche avec le chlorure de baryum. Le filtre est mis à sécher.

Quand il est sec on le place avec son précipité dans un creuset taré en platine ou en porcelaine et le tout est porté au rouge vif pendant un quart d'heure. On laisse refroidir et sur le résidu on verse d'abord quelques gouttes d'eau, puis de l'acide sulfurique.

Ces liquides sont évaporés le plus doucement possible et quand les vapeurs sulfuriques ont complètement disparu, on calcine de nouveau au rouge vif.

On laisse refroidir et on pèse. Le poids du sulfate de chaux ainsi obtenu multiplié par 0,411 donne le résultat calculé en chaux CaO.

Il peut se faire que l'on n'ait pas ajouté suffisamment d'acide sulfurique pour transformer toute la chaux en sulfate. Aussi est-il bon d'ajouter, après la pesée, quelques gouttes d'acide sulfurique et de chauffer de nouveau au rouge en suivant les précautions indiquées ci-

dessus, pour s'assurer que le poids du résidu ne varie plus après une seconde pesée.

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION DIRECTE A L'ÉTAT DE SULFATE DE CHAUX

Si la dissolution contenant le sel de chaux ne renferme pas de composés précipitables par l'alcool, on peut opérer avantageusement de la manière suivante ; la solution du sel de chaux est étendue de son volume d'alcool à 90° et additionnée d'un excès d'acide sulfurique. On laisse reposer vingt-quatre heures pour rassembler le sulfate de chaux précipité. Au bout de ce temps le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau alcoolisée, puis traité comme il est déjà dit au dosage précédent.

X. — Chrome.

DOSAGE DANS LES SELS DE CHROME

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT D'OXYDE Cr^2O^3

Réactifs :

Ammoniaque.
Acide chlorhydrique.
Alcool.

A la dissolution contenant le sel de chrome on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis une petite quantité d'alcool. On fait bouillir pour chasser complètement l'alcool dans la liqueur, qui doit avoir une belle couleur verte ; on précipite par l'ammoniaque en excès. On continue de chauffer à l'ébullition de manière à bien rassembler le précipité. On laisse déposer, on recueille sur un filtre et on lave à l'eau bouillante.

Le filtre est mis à sécher. On calcine le filtre et le précipité dans un creuset taré en platine ou en porcelaine.

Il faut avoir soin de chauffer modérément au début, l'oxyde de chrome pouvant être projeté au moment où il abandonne son eau pour passer à l'état d'oxyde anhydre.

Le poids de cet oxyde de chrome multiplié par 0,686 donne le résultat calculé en chrome.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

Cette méthode est basée sur l'oxydation du protoxyde de fer par l'acide chromique :

$$2\,CrO^3 + 6\,FeO = Cr^2O^3 + 3\,Fe^2O^3.$$

Les chromates alcalins en solution acide se comportent d'une manière analogue sur les sels ferreux en les faisant passer à l'état de sels ferriques.

Une molécule de bichromate de potasse pesant 295 peut oxyder 6 molécules de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque; pour oxyder une molécule de ce dernier sel il faudra donc $\frac{295}{6} = 49^{gr},17$ de bichromate de potasse.

On appelle solution normale de bichromate de potasse une liqueur renfermant par litre $49^{gr},17$ de ce sel pur et sec.

Dans la pratique du dosage volumétrique du chrome on se sert de deux liqueurs ;

1° D'une solution décinormale de bichromate de potasse obtenue en pesant très exactement $4^{gr},917$ de bichromate de potasse pur et sec; on dissout dans l'eau et on amène le volume à un litre.

Un centimètre cube de cette liqueur correspond à :

0 gr. 00491 de bichromate de potasse.
0 00334 d'acide chromique.
0 00175 de chrome.

2° D'une solution décime de sulfate double de pro-

toxyde de fer et d'ammoniaque correspondant à la liqueur décime de bichromate de potasse.

Pour obtenir cette solution, on dissout environ 50 grammes de sulfate double de fer et d'ammoniaque cristallisé dans environ 500 centimètres cubes d'eau en chauffant ; on laisse refroidir et, après addition de 30 grammes d'acide sulfurique, on fait un volume approximatif de 1100 centimètres cubes.

Cette liqueur est ensuite ajustée avec la solution décinormale de bichromate de potasse, de manière que les deux solutions se correspondent volume à volume. On suivra les indications données pour la préparation des liqueurs titrées.

On fait usage de sulfate double de fer et d'ammoniaque et non de sulfate de fer, parce que ce dernier sel est facilement altérable, tandis que le premier a l'avantage de se conserver beaucoup plus longtemps.

Pour titrer la solution du sel ferreux avec le bichromate de potasse, on se sert du ferricyanure de potassium comme indicateur. Ce réactif donne avec les solutions ferreuses un précipité de coloration bleue tandis qu'il brunit seulement les solutions ferriques.

On dépose un certain nombre de gouttes de ferricyanure sur une soucoupe de porcelaine et à mesure que l'on ajoute la solution du sel de fer, on mélange une goutte de la solution résultante avec une goutte placée sur la soucoupe. On cesse l'addition de bichromate quand le mélange des deux gouttes ne produit plus de coloration bleue.

Supposons que l'on veuille chercher la quantité de chrome contenu dans une solution d'un chromate alcalin. On fait un volume connu qui doit être fortement acidifié par l'acide sulfurique. On prélève une partie aliquote, à laquelle on ajoute un volume déterminé de la solution décime de protoxyde de fer de manière qu'elle se trouve

en excès ; ce qu'il est aisé de reconnaître en mélangeant une goutte de l'essai avec une goutte de ferricyanure de potassium.

On titre ensuite l'excès de solution de sel ferreux avec la solution décime de bichromate de potasse.

Admettons que l'on ait ajouté à l'essai 50 centimètres cubes de solution de fer et qu'il ait fallu ajouter 6 centimètres cubes de liqueur titrée de bichromate.

50 centimètres cubes — 6 centimètres cubes = 44 centimètres cubes de solution de fer ayant été oxydés par le chromate de l'essai.

1 centimètre cube de la solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque correspondant à 0,00175 de chrome l'essai contiendra $44 \times 0{,}00175 = 0^{gr},077$ de chrome métallique.

Pour que la méthode volumétrique s'applique au dosage du chrome, il faut d'abord transformer celui-ci en chromate alcalin.

A cet effet on mélange le composé contenant le chrome avec du carbonate de soude et du chlorate de potasse et on chauffe au rouge vif dans un creuset de platine ; on dissout la masse dans l'eau et on acidule par l'acide sulfurique.

MINERAIS DE CHROME

Le minerai de chrome porte le nom de fer chromé ; il est constitué par de l'oxyde de chrome mélangé avec de l'oxyde de fer et quelques impuretés.

Les corps à doser sont :

Le chrome.
Le fer.

Réactifs :

Carbonate de potasse sec ;

Solution titrée de bichromate de potasse ;

Carbonate de soude sec.	Solution titrée de sulfate double de fer et d'ammoniaque.
Borax.	
Chlorate de potasse.	Ferricyanure de potassium.

On commence par attaquer le minerai.

Le minerai est finement pulvérisé dans un mortier d'agate, il importe que la matière soit réduite en poudre aussi fine que possible.

On pèse un gramme de cette poudre pour l'incorporer au mélange suivant :

Carbonate de potasse sec	3 grammes
Carbonate de soude sec.	3 —
Borax	4 —
Chlorate de potasse.	2 —

On verse le tout dans une capsule de platine et on chauffe doucement d'abord, puis au rouge vif. Il faut environ un quart d'heure pour que l'attaque soit complète. On laisse refroidir. On dissout la masse fondue en plaçant la capsule de platine et son contenu dans une capsule en porcelaine et faisant bouillir avec de l'eau.

On jette sur un filtre, tout le chrome est en solution dans la liqueur filtrée; le fer reste sur le filtre à l'état de péroxyde.

Fer. — Le précipité de péroxyde de fer est lavé à l'eau bouillante, le filtre est mis à sécher. On calcine ensuite le filtre avec le précipité dans un creuset taré de porcelaine ou de platine, on laisse refroidir et on pèse. Le poids du péroxyde de fer obtenu multiplié par 0,70 donne le résultat calculé en fer.

Chrome. — A la liqueur filtrée séparée du fer et contenant le chrome à l'état de chromate, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à réaction fortement acide; on

fait un volume connu et on dose le chrome, sur une partie aliquote, en suivant la méthode volumétrique.

XI. — Cobalt.

DOSAGE DANS LES SELS DE COBALT

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION A L'ÉTAT D'OXYDE ET PESÉE A L'ÉTAT MÉTALLIQUE.

Réactifs :

Potasse.
Hydrogène sec.

On ajoute à la solution du sel de cobalt un léger excès de potasse et on chauffe à l'ébullition. Le précipité est d'abord bleu; c'est de l'hydrate d'oxyde de cobalt; il change bientôt d'aspect à l'ébullition en prenant une teinte rouge sale; dans cet état il se rassemble beaucoup mieux.

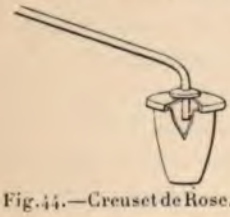


Fig. 44.—Creuset de Rose.

On laisse alors le précipité se déposer, on verse le liquide clair sur un filtre, puis l'oxyde de cobalt qui doit être lavé longtemps à l'eau bouillante.

Le filtre et le précipité sont, après dessiccation, calcinés dans un creuset taré de Rose (fig. 44), en présence d'un courant très lent d'hydrogène desséché sur du chlorure de calcium. On obtient de cette façon le cobalt métallique.

La pesée fait connaître le poids de ce métal.

On ne peut peser directement l'oxyde de cobalt, car il se produit toujours par la calcination un mélange d'oxydes d'une composition très variable.

L'usage du creuset de Rose est donc indispensable.

MINERAIS DE COBALT

Les minerais de cobalt les plus abondants sont : la smaltine (arséniure de cobalt) et le cobalt gris (sulfoarséniure de cobalt).

Ces composés contiennent toujours beaucoup d'impuretés.

On y dose le cobalt, le nickel, la silice, le fer, l'alumine, la chaux et la magnésie.

On suivra la marche indiquée aux minerais de nickel, les opérations étant identiques.

XII. — Cuivre.

DOSAGE DANS LES SELS DE CUIVRE

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT D'OXYDE

Réactifs :

Potasse.
Acide azotique.

A la solution du sel de cuivre, placée dans un verre de bohême, on ajoute de la potasse en léger excès. On porte le liquide à l'ébullition.

L'hydrate de cuivre, vert au début, se change bientôt en oxyde noir.

L'ébullition est maintenue pendant une demi-heure environ.

On laisse déposer, on décante sur un filtre le liquide clair, puis on y verse le précipité qui est lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que la liqueur filtrée soit neutre au papier de tournesol.

Le filtre est mis à sécher. Le précipité en est détaché pour être mis de côté et on brûle le filtre dans un creuset de platine taré; on ajoute quelques gouttes d'acide azo-

tique sur le produit de l'incinération, puis on chauffe doucement pour chasser l'acide azotique en excès.

Après cette opération, qui a pour but de transformer en oxyde de cuivre le cuivre réduit par le charbon du filtre, on ajoute dans le creuset le précipité mis de côté pour calciner le tout au rouge sombre.

Il ne faut pas dépasser cette température les composés du cuivre étant facilement volatils.

On laisse refroidir et on pèse.

Le poids de l'oxyde de cuivre CuO ainsi obtenu, multiplié par 0,798, donne le résultat calculé en cuivre.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

Réactifs :

Solution titrée de chlorure stanneux.
Solution titrée de sulfate de cuivre.
Etain en grenaille.
Acide chlorhydrique.

Le dosage volumétrique du cuivre est basé sur la transformation des sels cuivriques en sels cuivreux par le chlorure stanneux

$$2\,CuCl^2 + SnCl^2 = Cu^2Cl^2 + SnCl^4.$$

L'acide chlorhydrique ajouté en grand excès dans une solution cuivrique produit à l'ébullition une teinte jaune verdâtre qui disparaît instantanément quand le sel de cuivre passe à l'état cuivreux par addition de chlorure stanneux.

On se sert de deux liqueurs titrées :

1° Une liqueur titrée de cuivre dont 10 centimètres cubes contiennent $0^{gr},10$ de cuivre métallique. Pour préparer cette solution, on pulvérise environ 50 grammes de sulfate de cuivre pur cristallisé; la poudre est séchée sur du papier buvard, puis on en pèse exactement $39^{gr},335$.

Cette quantité est dissoute dans l'eau et le volume amené à 1 litre ;

2° Une liqueur titrée de chlorure stanneux obtenue en chauffant un quart d'heure à l'ébullition, avec quelques fragments d'étain métallique, 10 grammes de chlorure stanneux dissous dans 200 centimètres cubes d'eau et 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On filtre ; à la liqueur filtrée on ajoute environ 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on complète le volume à 1 litre ; il est bon de placer un peu d'étain métallique dans le flacon où l'on conserve cette solution.

La solution de chlorure stanneux étant très instable il faut, chaque fois que l'on veut s'en servir, en déterminer le titre avec la liqueur titrée de cuivre.

A cet effet, on verse 10 centimètres cubes de la solution titrée de cuivre dans une fiole à fond plat et on y ajoute environ 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Dans le liquide porté à l'ébullition on fait tomber goutte à goutte la solution de chlorure stanneux jusqu'au moment précis de la décoloration. Il est commode de placer à côté un vase de même capacité contenant de l'eau distillée afin de mieux se rendre compte de la fin de l'opération.

Le nombre de centimètres cubes employés correspond à $0^{gr},10$ de cuivre métallique.

Supposons, par exemple, que 16 centimètres cubes de notre solution de chlorure stanneux $= 0^{gr},10$ de cuivre.

Pour doser volumétriquement le cuivre dans une dissolution on commence par étendre celle-ci de deux à trois fois son volume d'acide chlorhydrique ; puis on y fait tomber goutte à goutte la liqueur d'étain titrée précédemment, en prenant des précautions indiquées plus haut.

Admettons qu'il ait fallu employer 24 centimètres cubes

de solution d'étain pour obtenir la décoloration. La quantité de cuivre contenu dans l'essai sera donnée par le calcul ci-dessus :

$$\frac{0{,}100 \times 24}{16} = 0 \text{ gr, } 150 \text{ de cuivre.}$$

Remarques. — Dans le dosage volumétrique du cuivre, il est évident que les dissolutions ne doivent pas contenir de composés capables d'agir sur le chlorure stanneux.

S'il se trouvait, par exemple, de l'acide azotique, on commencerait par s'en débarrasser en évaporant la liqueur avec de l'acide sulfurique.

Il est aussi indispensable que tout le cuivre soit à l'état de sel cuivrique.

MINERAIS DE CUIVRE.

Le cuivre se rencontre généralement à l'état de sulfure. Dans les minerais on dose :

L'insoluble dans l'eau régale.	Le fer.
Le cuivre.	Le zinc.
Le plomb.	Le soufre.

Réactifs :

Hydrogène sulfuré.	Carbonate de soude.
Acide acétique.	Azotate de potasse.
Acétate de soude.	

Le minerai réduit en poudre est d'abord soumis au grillage.

Cette opération consiste à porter au rouge la matière placée dans une petite capsule en porcelaine. Le soufre est ainsi éliminé de la matière qui devient plus facilement attaquable.

On fait ensuite bouillir, avec de l'eau régale, la masse calcinée; quand l'attaque paraît finie, on évapore à sec et on chauffe quelque temps à 110°. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique; on jette sur un filtre et on lave complètement à l'eau.

La liqueur filtrée mise de côté contient : le plomb, le fer et le zinc.

Insoluble. — Le précipité, qui a été lavé à l'eau, est mis à sécher, puis on le calcine au rouge dans un creuset taré. Après refroidissement on pèse le produit de la calcination qui représente l'insoluble.

Plomb. — A la liqueur filtrée on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter le plomb. On laisse déposer le sulfate de plomb pour le recueillir ensuite sur un filtre, le laver à l'eau et le traiter comme il est indiqué au dosage du plomb.

Cuivre. — Dans la liqueur sulfurique filtrée contenant le cuivre, le fer et le zinc, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure de cuivre obtenu recueilli sur un filtre est lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On dissout ce sulfure dans l'acide azotique pour y doser le cuivre d'après les procédés déjà connus.

Fer. — On fait bouillir avec un peu d'acide azotique la liqueur filtrée provenant de l'opération précédente, afin de faire disparaître l'hydrogène sulfuré. On verse ensuite du carbonate de soude jusqu'à formation de flocons permanents. Ces flocons sont redissous avec aussi peu que possible d'acide acétique, puis on ajoute une petite quantité d'acétate de soude. Le tout est porté à l'ébullition aussi longtemps qu'il est nécessaire pour bien rassembler le précipité. Quand celui-ci tombe facilement

au fond du vase, on décante le liquide clair sur un filtre, puis on y fait tomber le précipité qui sera lavé à l'eau chaude.

Le fer reste sur le filtre, on peut le doser : soit par pesée (après calcination on obtient de l'oxyde de fer), soit par voie volumétrique. (Voyez *Sels de fer.*)

Zinc. — Dans la liqueur filtrée acétique, séparée du fer, on ajoute du carbonate de soude en excès pour précipiter le zinc, ainsi qu'il est indiqué au dosage de ce métal. (Voyez *Sels de zinc.*)

Soufre. — On le dose sur une partie du minerai réduit en poudre et non grillé. On suivra la marche donnée au dosage du soufre dans les sulfures métalliques.

CUIVRE MÉTALLIQUE

Pour reconnaître la valeur du cuivre métallique, il convient d'y doser le métal pur d'une manière aussi précise que possible ; le dosage par l'électrolyse présente les meilleures conditions pour cet essai. Il est basé sur les principes suivants :

Si l'on fait passer un courant électrique par l'intermédiaire de deux électrodes en platine, immergées dans une solution de sel de cuivre, tout le métal se dépose sur l'électrode négative.

Parmi les nombreux appareils imaginés pour le dosage par l'électrolyse nous employons celui qui est représenté par la figure 45. Il a toujours donné d'excellents résultats, et son emploi est très commode.

L'électrode négative est constituée par une capsule de platine disposée dans une ouverture circulaire découpée dans une plaque de laiton reliée au pôle négatif de la source électrique. Une spirale en fil de platine, suspen-

due à un support communiquant avec le pôle positif, forme l'électrode positive.

Avec cet appareil on peut faire plusieurs essais en

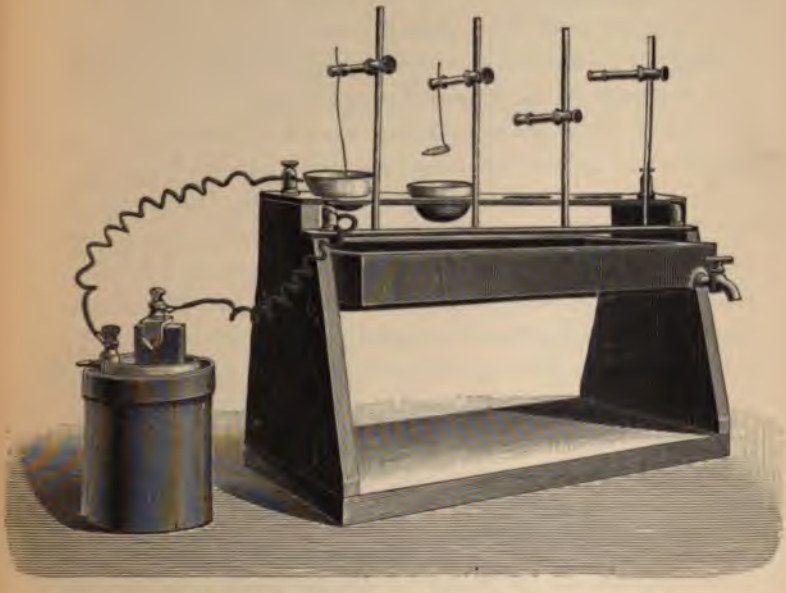


Fig. 45. — Dosage électrolytique du cuivre.

même temps. L'inspection de la figure indique, d'ailleurs, nettement la forme du dispositif adopté.

Dans la pratique du dosage on commence par dissoudre le métal dans l'acide sulfurique à l'ébullition ; on étend d'eau. La solution, qui ne doit renfermer qu'une très petite quantité d'acide libre, est versée dans une capsule de platine tarée, préalablement portée au rouge et refroidie. La capsule est alors placée sur le support négatif de l'appareil à électrolyse ; on y descend l'électrode positive pour l'immerger dans le liquide en ayant soin qu'elle ne touche pas la capsule de platine.

On fait ensuite passer le courant qui doit être faible et

très régulier. On peut employer avantageusement un seul élément Bunsen. Dans le vase extérieur de la pile on mettra de l'eau acidulée seulement de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Le métal met environ douze heures à se déposer ; pour vérifier si la solution ne contient plus de cuivre, on ajoute une goutte de ferrocyanure de potassium à une goutte de la liqueur déposée sur une soucoupe bien blanche. Il se produit une coloration rouge s'il reste encore du cuivre.

Quand on a constaté que l'électrolyse est terminée, on lave à l'eau distillée la capsule de platine sans l'enlever de son support, en continuant toujours le passage du courant électrique. On continue le lavage jusqu'à disparition complète d'acidité dans le liquide qui s'écoule de la capsule de platine et tombe dans la cuvette à robinet placée en dessous. Le lavage à l'eau terminé, on enlève la capsule pour y passer un peu d'alcool et la sécher rapidement à 100°. On laisse refroidir et on pèse rapidement pour connaître le poids du cuivre adhérent à la capsule.

Remarques. — Le cuivre se dépose aussi très bien en solution azotique.

La présence du plomb, du fer, du nickel, du cobalt et du zinc ne gêne pas le dosage.

L'électrolyse pourra donc être employée dans bien des cas.

XIII. — Étain.

DOSAGE DANS LES SELS D'ÉTAIN

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION A L'ÉTAT DE SULFURE ET PESÉE A L'ÉTAT D'ACIDE STANNIQUE SnO^2.

Réactif :

Hydrogène sulfuré.

Dans la solution, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré

Le sulfure d'étain est légèrement soluble dans l'hydrogène sulfuré et se dépose mal en présence de ce gaz.

La solution saturée d'hydrogène sulfuré devra donc être laissée au contact de l'air, jusqu'à ce que le précipité se dépose facilement et que toute odeur ait disparu. Le sulfure d'étain est alors recueilli sur un filtre et lavé à l'eau. On sèche imparfaitement.

Le filtre et le précipité encore humides sont introduits dans un creuset de porcelaine taré. On chauffe doucement d'abord, pour permettre au soufre de brûler, puis fortement. Dans ces conditions le soufre passe à l'état d'acide sulfureux et l'étain reste dans le creuset sous forme d'acide stannique.

On laisse refroidir et on pèse.

Le poids trouvé, multiplié par 0,786, donne le résultat cherché calculé en étain métallique.

MINERAIS D'ÉTAIN

On rencontre le plus souvent la cassitérite, qui est de l'oxyde d'étain contenant de petites quantités d'arsenic, de plomb, de cuivre et de fer.

Beaucoup plus rare est le sulfure d'étain appelé stannine.

Dans les minerais d'étain on dose généralement :

L'étain.	Le cuivre.
La silice.	Le fer.
Le plomb.	Le soufre.

Réactifs :

Hydrogène sulfuré.	Acide sulfurique.
Carbonate de soude sec.	Solution titrée de permanganate.
Fleur de soufre.	

On commence par griller environ 1 gramme de minerai pulvérisé pour se débarrasser du soufre et de l'arsenic. Cette opération s'effectue comme le grillage des minerais de cuivre.

On mélange ensuite le produit du grillage avec 4 grammes de fleur de soufre et 4 grammes de carbonate de soude sec. Le tout est fondu dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle.

La masse fondue est reprise par l'eau ; on filtre et on lave.

L'étain se trouve dans la liqueur filtrée à l'état de sulfostannate soluble ; le plomb, le cuivre, le fer, à l'état de sulfures restent sur le filtre avec la silice.

Étain. — On ajoute, dans la liqueur filtrée contenant l'étain, de l'acide chlorhydrique jusqu'à légère acidité. Le sulfure d'étain se précipite ; on le laisse déposer pour le recueillir et doser l'étain. (Voyez *Sels d'étain.*)

Silice. — On calcine légèrement le précipité contenant la silice, le plomb, le cuivre et le fer, afin de brûler le filtre et le soufre des sulfures métalliques.

Le produit de cette calcination est traité par l'eau régale, on évapore à sec et on chauffe à 110°. Le résidu, repris par l'acide chlorhydrique, est filtré ; on lave à l'eau. Dans la liqueur filtrée se trouvent : le plomb, le cuivre et le fer ; sur le filtre reste la silice. On incinère ce filtre et son contenu dans un creuset de platine taré. La pesée fait connaître la quantité de silice.

Plomb. — La liqueur séparée de la silice est additionnée d'acide sulfurique, puis abandonnée au repos. Quand le sulfate de plomb est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau. (Voyez *Dosage du plomb.*)

Cuivre. — La liqueur séparée du plomb, contenant

encore le cuivre et le fer, est traitée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre, recueilli et lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, est dissous dans l'acide azotique. (Voyez *Dosage du cuivre.*)

Fer. — Il ne reste plus qu'à doser le fer : on fait bouillir la liqueur séparée du cuivre pour éliminer l'hydrogène sulfuré ; puis on titre avec le permanganate de potasse. (Voyez *Dosage volumétrique du fer.*)

Soufre. — On dose le soufre par la méthode indiquée à l'analyse des sulfures métalliques.

ÉTAIN MÉTALLIQUE

Dans l'étain métallique on dose généralement :

L'étain.	Le plomb.
Le cuivre.	Le fer

Réactifs :

Acide azotique de densité, 1,3.
Hydrogène sulfuré.
Acide sulfurique.
Solution titrée de permanganate.

Le métal est attaqué par l'acide azotique à 33° Baumé (densité 1,3) ; dans ces conditions, l'étain passe à l'état d'acide stannique insoluble, et les autres métaux se dissolvent.

Il est commode de faire cette attaque dans une fiole à fond plat ; on verse à froid et par petites portions l'acide azotique sur le métal. Quand la réaction est terminée, on chauffe doucement pour faire disparaître les vapeurs rutilantes ; on verse ensuite le liquide trouble dans une capsule de porcelaine, on évapore presque à sec au bain-

marie, on ajoute de l'eau et on sépare par filtration l'acide stannique formé.

Dans la liqueur filtrée se trouvent : le plomb, le cuivre et le fer ; cette liqueur sera traitée comme il a été dit aux minerais d'étain.

Sur le filtre reste l'acide stannique ; on le sèche. On détache autant que possible le précipité du filtre qui sera incinéré dans un creuset de porcelaine taré ; sur les cendres du filtre on verse quelques gouttes d'acide azotique pour transformer en acide stannique l'étain réduit par le charbon du filtre. On ajoute dans le creuset le reste du précipité mis de côté, le tout est ensuite calciné.

On laisse refroidir et on pèse.

Le poids trouvé, multiplié par 0,786, donne le résultat cherché calculé en étain.

XIV. — Fer.

DOSAGE DANS LES SELS DE FER

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT D'OXYDE FERRIQUE Fe^2O^3

Réactifs :

Ammoniaque.
Acide azotique.
Ferricyanure de potassium.

Le dosage du fer dans ses dissolutions est basé sur la précipitation des sels au maximum par l'ammoniaque. Si tout le sel de fer ne se trouvait pas au maximum d'oxydation, il faudrait préalablement l'amener à cet état. Dans ce but on fait bouillir la liqueur avec une petite quantité d'acide azotique ; une goutte de liqueur ne doit plus donner de coloration bleue avec le ferricyanure de potassium.

A la solution ferrique on ajoute un excès d'ammo-

niaque et on chauffe pour rassembler l'oxyde de fer formé. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé avec soin à l'eau bouillante, puis séché ; le filtre et son contenu sont calcinés dans un creuset de platine taré, on laisse refroidir, puis on pèse.

Le poids trouvé, multiplié par 0,700, donne le résultat cherché calculé en fer.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

Réactifs :

Solution titrée de permanganate de potasse.
Fil de clavecin.
Acide sulfurique.
Zinc pur.

Cette méthode repose sur la transformation des sels ferreux en sels ferriques par le permanganate de potasse ; ce dernier composé, en présence des sels ferreux et d'un grand excès d'acide sulfurique, abandonne facilement de l'oxygène.

La formule ci-dessous permet de se rendre compte de la réaction :

$$2\,MnO^4K + 3\,SO^4H^2 = SO^4K^2 + 2\,SO^4Mn + 5\,O + 3\,H^2O.$$

Le sulfate ferreux s'oxyde facilement aux dépens de cet oxygène d'après la formule :

$$10\,SO^4Fe + 5\,O + SO^4H^2 = 5\,[(Fe^2)(SO^4)^3] + 5\,H^2O.$$

Si l'on verse goutte à goutte une solution de permanganate de potasse dans un liquide contenant un sel ferreux, celui-ci s'oxydera en décolorant le permanganate. L'oxydation finie, une goutte de solution permanganique ajoutée en excès produira dans la liqueur une coloration rose persistante.

Dans le dosage volumétrique du fer par le permanganate de potasse, on emploie deux solutions :

1° Une solution de permanganate obtenue en dissolvant environ 3gr,16 de permanganate dans un litre d'eau ;

2° Une liqueur contenant 1 gramme de fer pur dissous, à l'état de sulfate ferreux, dans 1 litre d'eau. Pour préparer cette solution on pèse exactement 1gr,003 de fil de clavecin bien décapé. Le fil de clavecin étant du fer renfermant environ 3 millièmes d'impuretés, le poids de 1gr,003 représente 1 gramme de fer pur. On introduit dans une fiole à fond plat la quantité pesée de fil de clavecin ; on ajoute environ 10 à 20 centimètres cubes d'acide sulfurique et 100 centimètres cubes d'eau ; la fiole devra être munie d'un bouchon traversé par un tube étiré (fig. 46). On chauffe légèrement jusqu'à dissolution complète du fil de clavecin. On laisse refroidir et on étend à un litre.

Fig. 46. — Fiole pour l'attaque aux acides.

Cette solution très altérable ne peut servir que le jour même de sa préparation. Pour titrer la solution du permanganate on procède comme il suit : on prélève 100 centimètres cubes de solution de fil de clavecin ; ces 100 centimètres cubes représentent 0gr,100 de fer. On fait tomber goutte à goutte la liqueur de permanganate en s'arrêtant dès que le liquide prend une teinte rosée persistant à l'agitation.

Le nombre de centimètres cubes de permanganate ajouté correspond à 0gr,100 de fer. Supposons ce nombre égal à 17 centimètres cubes.

Soit à doser le fer dans une dissolution.

On commence par ramener au minimum tout le fer contenu dans la liqueur. A cet effet on acidule fortement cette

dernière par l'acide sulfurique, et on la verse dans une fiole à fond plat dans laquelle on a mis quelques fragments de zinc ; cette fiole sera fermée par un bouchon traversé par un tube étiré.

Quand tout le zinc est dissous, on fait tomber goutte à goutte la liqueur titrée de permanganate dans le liquide ferreux jusqu'à ce que celui-ci ait pris une teinte rosée.

Si pour ramener l'essai à cet état il a fallu employer 15 centimètres cubes de liqueur titrée de permanganate, on aura par le calcul ci-dessous la teneur en fer :

$$\frac{0{,}100 \times 15}{17} = 0 \text{ gr. } 087 \text{ de fer.}$$

Remarques. — Dans le dosage du fer par le permanganate on doit toujours opérer en solution étendue et très acidifiée par l'acide sulfurique. Il faut éviter, autant que possible, la présence de l'acide chlorhydrique qui agit sur le permanganate, à moins qu'il ne soit très dilué. Chaque fois que l'on se sert de la solution de permanganate, il ne faut pas oublier de vérifier son titre par l'essai au fil de clavecin.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE PAR LE BICHROMATE DE POTASSE

Réactifs :

Solution titrée de bichromate de potasse.
Ferricyanure de potassium.

Dans cette méthode, qui est basée sur les mêmes principes que le dosage volumétrique du chrome, on suivra les indications données au sujet de ce métal.

On emploie la liqueur dite décime de bichromate de potasse, un centimètre cube de cette liqueur = $0{,}^{gr}0056$ de fer.

On se sert comme indicateur du ferricyanure. (Voyez *Dosage volumétrique du chrome.*)

MINERAIS DE FER

On distingue trois sortes de minerais : les minerais oxydés, les minerais sulfurés et quelquefois un minerai carbonaté appelé fer spathique.

Réactifs :

Acide chlorhydrique.	Acétate de soude.
Acide azotique.	Acide acétique.
Acide sulfurique.	Eau bromée.
Solution titrée de permanganate.	Azotate de potasse.
	Mixture magnésienne.
Fil de clavecin.	Citrate d'ammoniaque.
Carbonate de soude.	

Dans les minerais de fer on dose :

L'humidité.	L'alumine.
La perte au feu.	Le manganèse.
L'insoluble dans l'eau régale.	Le calcium.
	Le phosphore.
Le fer.	Le soufre.

Eau. — On sèche à 110° 1 à 2 grammes de minerai pulvérisé jusqu'à ce que le poids de la matière reste invariable.

La perte de poids éprouvée par le minerai représente la quantité d'eau contenue dans celui-ci.

Perte au feu. — On calcine au rouge vif dans un creuset de platine taré 1 à 2 grammes de minerai pulvérisé, on laisse refroidir et on pèse.

Si de la différence de poids trouvée après calcination on retranche le poids de l'eau contenue dans la quantité de matière calcinée, on obtient la perte au feu.

Insoluble. — On attaque, par l'eau régale riche

acide chlorhydrique, 5 grammes de minerai finement pulvérisé. Quand l'attaque paraît finie, on évapore à sec ; on chauffe quelques heures à 110°. Le résidu est repris par le moins possible d'acide chlorhydrique, ce liquide gênant pour le dosage volumétrique, 2 à 3 centimètres cubes suffisent amplement. On ajoute de l'eau et on filtre ; on lave le filtre en s'arrêtant quand le liquide qui s'en écoule ne contient plus de fer. La liqueur filtrée est amenée à un volume connu. Le résidu insoluble et le filtre sont, après dessiccation, calcinés dans un creuset de platine taré ; on laisse refroidir et on pèse. On obtient ainsi le poids du résidu insoluble dont la plus grande partie est formée de silice.

Fer. — On prélève une partie aliquote de la solution séparée de l'insoluble. Le fer est dosé au moyen de la liqueur titrée de permanganate. (Voyez *Sels de fer.*)

Alumine. — On prélève, comme pour le fer, une partie aliquote de liqueur primitive. On ajoute du carbonate de soude de manière à produire des flocons persistant par l'agitation. Ces flocons sont redissous dans le moins possible d'acide acétique, puis on additionne d'une petite quantité d'acétate de soude; le tout est porté à l'ébullition pendant au moins un quart d'heure. On filtre; la liqueur filtrée contient le manganèse, le précipité est formé de fer, d'alumine et d'acide phosphorique. On le calcine après dessiccation dans un creuset de platine taré. On obtient ainsi un mélange de fer et d'alumine à l'état d'oxydes, ainsi qu'une petite quantité de phosphate de fer.

On laisse refroidir et on pèse.

Si du poids trouvé on retranche le poids de l'oxyde ferrique et de l'anhydride phosphorique contenus dans l'essai, on aura le poids de l'alumine.

Nota. — (Le poids du fer métallique multiplié par 1,428, donne la quantité correspondante d'oyde ferrique Fe^2O^3.)

Manganèse. — Dans la liqueur acétique séparée de l'alumine, on verse un excès d'eau de brome et on chauffe à 60°; il se forme un précipité noir d'oxyde de manganèse; on fait bouillir pour chasser tout le brome. Le précipité noir est recueilli sur un filtre, séché, calciné et pesé dans un creuset de platine taré. (Voyez *Sels de manganèse.*)

Calcium. — A la liqueur filtrée séparée du manganèse on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline, puis un excès d'oxalate d'ammoniaque. (Voyez *Sels de chaux.*)

Phosphore. — Sur une partie aliquote de la solution primitive du minerai, séparée de l'insoluble, on dose le phosphore qui se trouve à l'état d'acide phosphorique.

A cet effet, le liquide prélevé est évaporé à sec à plusieurs reprises, avec de l'acide azotique pour chasser tout le chlore. On reprend par l'eau et l'acide azotique le résidu.

La solution filtrée sera additionnée de molybdate d'ammoniaque en opérant comme il est indiqué à l'analyse des phosphates.

Soufre. — Le soufre sera dosé sur une partie du minerai finement pulvérisé en suivant les indications données au dosage de ce corps dans les sulfures.

FERS, FONTES, ACIERS

Pour connaître la qualité des fers, fontes et aciers, il importe de doser la quantité des impuretés qu'ils contiennent.

Le fer et les aciers sont accompagnés des mêmes impuretés que la fonte ; mais celles-ci étant en quantité moindre dans l'acier, il faudra dans une analyse d'acier opérer sur une quantité plus grande de métal que dans une analyse de fonte. Si c'est une analyse de fer, on prendra une quantité de matière encore plus considérable.

Réactifs :

Bichlorure de mercure.	Acétate de soude.
Acide chlorhydrique.	Perchlorure de fer.
Acide azotique.	Azotate de potasse sec.
Acide acétique.	Carbonate de soude sec.
Eau de brome.	Carbonate de potasse sec.

Carbone. — On opère sur 1 à 2 grammes de fonte, 2 à 3 grammes d'acier et 3 à 5 grammes de fer.

Soit à doser le carbone dans une fonte.

Le métal finement divisé est broyé dans un mortier avec du bichlorure de mercure et un peu d'eau. On emploie environ 15 grammes de bichlorure de mercure pour 1 gramme de fonte.

Dans ces conditions le fer se dissout à l'état de chlorure ferreux et le biclorure de mercure passe à l'état de chlorure mercureux. Il faut triturer environ une demi-heure pour mener à bien l'opération.

La masse, qui doit avoir une teinte grisâtre, est versée dans une capsule de porcelaine ; on chauffe une heure au bain-marie pour assurer la dissolution des dernières parcelles métalliques.

Au bout de ce temps on verse sur un filtre taré le contenu de la capsule et on le lave à l'eau bouillante. Le chlorure ferreux passe dans la liqueur ainsi que le bichlorure en excès.

Après dessiccation on pèse le filtre et son résidu ; puis

on détache celui-ci autant que possible ; on pèse la quantité de matière séparée du filtre pour calculer à combien de fonte elle correspond.

La matière est logée dans une nacelle de porcelaine, la nacelle est introduite dans un tube de verre placé sur une grille à analyse organique. On commence par faire passer un courant d'hydrogène sec dans le tube pour le purger d'air ; on chauffe ensuite sous la nacelle.

Le chlorure mercureux se volatilise ; quand il paraît avoir entièrement disparu, on laisse refroidir en continuant à faire passer l'hydrogène ; on sort la nacelle et on la pèse rapidement : soit P ce poids.

On chauffe légèrement la nacelle avec un Bunsen ; tout le carbone combiné brûle rapidement, tandis que le carbone graphitique reste dans la nacelle. On pèse celle-ci après refroidissement.

Soit p le poids trouvé ; la différence P—p représente la quantité de carbone combiné.

La nacelle est ensuite chauffée fortement au moufle de façon à brûler le charbon graphitique ; on laisse refroidir et on pèse de nouveau.

Soit p' le poids trouvé ; la différence p—p' représente la quantité de carbone graphitique.

Silicium. — On opère sur 1 à 2 grammes de fonte, 2 à 3 grammes d'acier et 3 à 5 grammes de fer.

On verse, sur le métal, de l'acide azotique par petites portions, jusqu'à ce que l'attaque soit complète. Quand tout est dissous, on évapore à sec et on chauffe à 110°. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique puis étendu d'eau, on sépare par filtration la silice restée insoluble, on lave longtemps à l'eau chaude, on sèche le précipité et on le calcine dans un creuset de platine taré. En pesant après refroidissement, on obtient le poids de la silice.

Si cette silice n'est pas blanche, ce qui est le cas le plus ordinaire, on la transforme en silicate alcalin par fusion avec du carbonate de soude et de potasse mélangés d'azotate de potasse.

La masse fondue est lessivée à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et évaporée à sec dans une capsule de porcelaine. On reprend par l'acide chlorhydrique le résidu chauffé à 110°, pour le traiter de nouveau comme il est dit ci-dessus.

Manganèse. — On pèse $0^{gr},50$ à 2 grammes de métal, suivant sa richesse en manganèse. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, à la solution on ajoute du chlorate de potasse en chauffant légèrement pour péroxyder le fer. On évapore ensuite et on chauffe à 110°.

Le résidu repris par l'acide chlorhydrique est filtré. Dans la liqueur filtrée se trouvent le fer et le manganèse à l'état de chlorures.

On sépare le fer par l'acétate de soude et on précipite le manganèse par l'eau de brome. (Voyez *Minerais de fer.*)

Soufre. — On introduit 5 à 10 grammes de métal finement divisé dans un ballon d'une assez grande capacité, puis on y verse une solution sirupeuse de perchlorure de fer ; le poids de la solution de perchlorure de fer doit être égal à vingt fois le poids du métal à traiter.

On laisse déposer pendant une heure à la température de 25 à 30°. Le perchlorure de fer se réduit à l'état de chlorure ferreux et le chlore mis en liberté agit sur le fer métallique.

Finalement on a une solution contenant un mélange de chlorure ferreux et de perchlorure de fer ajouté en excès tandis que le soufre reste insoluble à l'état de sulfure de fer mélangé à des impuretés.

On sépare par filtration le résidu insoluble ; on le lave à l'eau froide et on le sèche à une douce chaleur ; le précipité est détaché du filtre ; celui-ci est ensuite incinéré et le précipité est ajouté aux cendres obtenues. Le tout mélangé avec son poids de nitrate de potasse et cinq fois son poids de carbonates de soude et de potasse est chauffé au rouge dans un creuset de platine.

On dissout la masse fondue ; on l'acidule fortement par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on calcine à 110° pour rendre la silice insoluble ; on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique, puis on filtre.

La liqueur filtrée contient tout le fer à l'état de sulfate alcalin.

Il ne reste plus qu'à déterminer la quantité de soufre par la méthode indiquée au dosage de l'acide sulfurique en précipitant à l'état de sulfate de baryum. (Voir *Dosage du soufre dans les sulfures.*)

XV. — Magnésium.

DOSAGE DANS LES SELS DE MAGNÉSIUM

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION A L'ÉTAT DE PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN ET PESÉE A L'ÉTAT DE PYROPHOSPHATE DE MAGNÉSIE $P^2O^7Mg^2$.

Réactifs :

Ammoniaque.
Phosphate de soude.
Chlorhydrate d'ammoniaque.

On verse dans la liqueur contenant le sel de magnésium un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque puis d'ammoniaque. Le liquide fortement alcalin est additionné de phosphate de soude ; on agite ensuite vivement en frottant la paroi du vase avec une baguette de verre munie

d'un caoutchouc; on abandonne alors vingt-quatre heures au repos.

Au bout de ce temps le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ($PO^4Mg^2.AzH^4$), qui s'est déposé au fond fond du vase, sera recueilli sur un filtre et traité comme dans le dosage de l'acide phosphorique.

Le poids du pyrophosphate obtenu multiplié par 0,360 donne le résultat calculé en magnésie.

XVI. — Manganèse.

DOSAGE DANS LES SELS DE MANGANÈSE

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT D'OXYDE Mn^3O^4

Réactifs :

Carbonate de soude.	Eau de brome.
Acétate de soude.	Alcool.

La dissolution de sel de manganèse est d'abord neutralisée autant que possible, puis additionnée d'acétate de soude. On chauffe à 60° et on ajoute du brome ; tout le manganèse se précipite à l'état d'oxyde noir. Après une légère ébullition pour chasser l'excès de brome, on recueille sur un filtre l'oxyde de manganèse précipité ; on lave à l'eau chaude et on sèche.

On calcine dans un creuset de platine taré le filtre et son précipité. On pèse après refroidissement.

Le poids de l'oxyde calciné multiplié par 0,720 donne le résultat cherché calculé en manganèse métallique.

Remarques. — Si, après la précipitation par le brome, la liqueur, surnageant le précipité, avait une teinte violette, il y aurait du permanganate ; dans ce cas, après addition d'un peu d'alcool, on porterait la liqueur à l'ébullition afin de détruire tout le permanganate qui avait

pu se former et précipiter tout le manganèse à l'état d'oxyde.

MINERAIS DE MANGANÈSE

Ils sont assez répandus dans la nature ; on les connaît sous les noms de pyrolusite, braunite, acerdèse. Ces minerais sont tous des oxydes de manganèse contenant des quantités variables d'impuretés.

On y dose généralement :

L'humidité.
La perte au feu.
L'insoluble dans l'acide chlorhydrique.
Le fer et l'alumine.
Le manganèse.
La chaux.
La magnésie.
L'acide phosphorique.

Réactifs :

Acide acétique.
Acétate de soude.
Carbonate de soude.
Brome.
Ammoniaque.
Oxalate d'ammoniaque.
Citrate d'ammoniaque.
Phosphate de soude.
Mixture magnésienne.
Liqueur titrée d'acide arsénieux.
Sulfate d'indigo.

Humidité. — On sèche entre 110 et 120° environ 5 grammes de minerai bien pulvérisé. On pèse jusqu'à ce que le poids de la matière reste invariable. On obtient ainsi la quantité d'eau.

Perte au feu. — 5 grammes environ du minerai sont chauffés au rouge vif dans un creuset en platine taré, pendant une demi-heure. On pèse après refroidissement.

Si, de la perte de poids éprouvé par la matière on déduit l'eau contenue dans la quantité de minerai employé, on obtient la perte au feu.

Insoluble. — On introduit dans une fiole à fond plat 5 grammes de minerai pulvérisé. On attaque par l'acide chlorhydrique concentré, d'abord à une douce chaleur, ensuite à l'ébullition. Quand l'attaque paraît terminée, le contenu de la fiole est versé dans une capsule de porcelaine. On évapore à sec et on calcine à 110°. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau ; on filtre. La liqueur filtrée, contenant fer, alumine, manganèse, etc., est amenée à un volume connu ; sur le filtre reste l'insoluble constitué presque totalement par de la silice. Le filtre et son contenu sont, après dessiccation, calcinés dans un creuset de platine taré. En pesant après refroidissement, on a le poids du résidu insoluble.

Fer et alumine. — Sur une partie aliquote de liqueur filtrée on dose le fer et l'alumine.

L'essai est neutralisé par du carbonate de soude jusqu'à apparition de flocons, ces flocons sont redissous dans le moins possible d'acide acétique. La liqueur additionnée d'acétate de soude est portée à l'ébullition ; le fer et l'alumine se précipitent. Quand le précipité se rassemble facilement, on le sépare par filtration et on lave à l'eau chaude.

Le filtre et son précipité sont séchés. On calcine dans un creuset de platine taré et on pèse après refroidissement.

Le poids trouvé indique la quantité de fer et d'alumine à l'état d'oxydes mélangés à de l'anhydride phosphorique. On devra, comme pour les minerais de fer, retrancher du poids du mélange de ces oxydes le poids de l'anhydride phosphorique correspondant à la partie aliquote sur laquelle on a opéré.

Manganèse. — A la liqueur filtrée provenant de l'opération précédente on ajoute du brome et on chauffe

à 60° pour précipiter le manganèse qui sera traité d'après les procédés indiqués au dosage de ce métal.

Chaux. — Dans la liqueur séparée du manganèse, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque. Après avoir agité le liquide, on abandonne au repos pendant douze heures pour laisser l'oxalate de chaux se rassembler. (Voyez *Sels de calcium.*)

Magnésie. — On dose la magnésie sur une partie aliquote de la solution primitive. Dans le liquide prélevé on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Le précipité formé est redissous dans le citrate d'ammoniaque ; on additionne ensuite de phosphate de soude.

Après avoir agité en frottant la paroi du vase, on abandonne au repos pendant vingt-quatre heures.

On continue le dosage comme il est indiqué aux sels de magnésium.

Acide phosphorique. — A une partie aliquote de liqueur primitive on ajoute de l'ammoniaque, on redissout le précipité formé dans le citrate d'ammoniaque, puis on verse dans le liquide le mélange magnésien. (Voyez *Dosage de l'acide phosphorique.*)

ESSAI CHLOROMÉTRIQUE DES OXYDES DE MANGANÈSE

Ces essais s'appliquent surtout à la pyrolusite (bioxyde de manganèse naturel). On se base sur ce fait que $3^{gr},897$ de bioxyde de manganèse pur, en réagissant sur l'acide chlorhydrique, mettent en liberté 1 litre de chlore.

Si, par exemple, en traitant par l'acide chlorhydrique cette quantité de bioxyde de manganèse naturel, on

obtient seulement 750 centimètres cubes de chlore, il est clair que 1 000 grammes du minerai renferment 750grammes de bioxyde de manganèse pur, soit 75 p. 100.

On dit que le bioxyde marque 75°.

Dans la pratique on introduit 3gr,897 de minerai à essayer, dans un petit ballon muni d'un entonnoir à

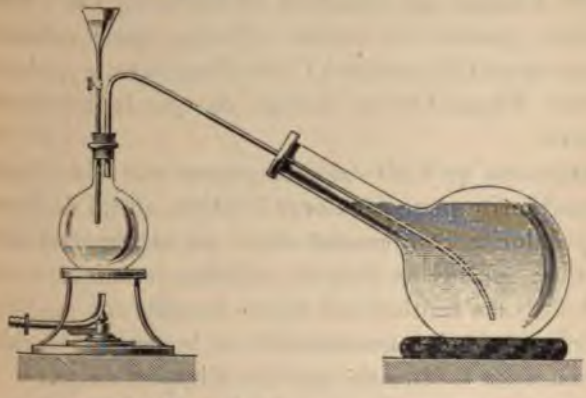


Fig. 47. — Dispositif de M. E. Fleurent pour l'essai des manganèses.

robinet (fig. 47) ; on adapte également un tube à dégagement dont l'extrémité légèrement recourbée vient s'immerger dans une solution faible de potasse (30 grammes par litre) contenue dans un ballon à long col d'une capacité inférieure à un litre.

Sur le bioxyde à essayer on verse, à l'aide de l'entonnoir, 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Il faut avoir soin de laisser une petite quantité d'acide au-dessus du robinet, pour assurer la fermeture hermétique de l'appareil. On chauffe doucement d'abord ; puis à l'ébullition, jusqu'au moment où la vapeur condensée atteint la courbure du tube à dégagement. On éteint alors le feu en ouvrant en même temps le robinet de l'entonnoir ; sans cette précaution on aurait une absorption du liquide potassique.

à 60° pour précipiter le manganèse qui sera traité d'après les procédés indiqués au dosage de ce métal.

Chaux. — Dans la liqueur séparée du manganèse, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque. Après avoir agité le liquide, on abandonne au repos pendant douze heures pour laisser l'oxalate de chaux se rassembler. (Voyez *Sels de calcium.*)

Magnésie. — On dose la magnésie sur une partie aliquote de la solution primitive. Dans le liquide prélevé on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Le précipité formé est redissous dans le citrate d'ammoniaque ; on additionne ensuite de phosphate de soude.

Après avoir agité en frottant la paroi du vase, on abandonne au repos pendant vingt-quatre heures.

On continue le dosage comme il est indiqué aux sels de magnésium.

Acide phosphorique. — A une partie aliquote de liqueur primitive on ajoute de l'ammoniaque, on redissout le précipité formé dans le citrate d'ammoniaque, puis on verse dans le liquide le mélange magnésien. (Voyez *Dosage de l'acide phosphorique.*)

ESSAI CHLOROMÉTRIQUE DES OXYDES DE MANGANÈSE

Ces essais s'appliquent surtout à la pyrolusite (bioxyde de manganèse naturel). On se base sur ce fait que $3^{gr},897$ de bioxyde de manganèse pur, en réagissant sur l'acide chlorhydrique, mettent en liberté 1 litre de chlore.

Si, par exemple, en traitant par l'acide chlorhydrique cette quantité de bioxyde de manganèse naturel, on

obtient seulement 750 centimètres cubes de chlore, il est clair que 1 000 grammes du minerai renferment 750grammes de bioxyde de manganèse pur, soit 75 p. 100.

On dit que le bioxyde marque 75°.

Dans la pratique on introduit 3gr,897 de minerai à essayer, dans un petit ballon muni d'un entonnoir à

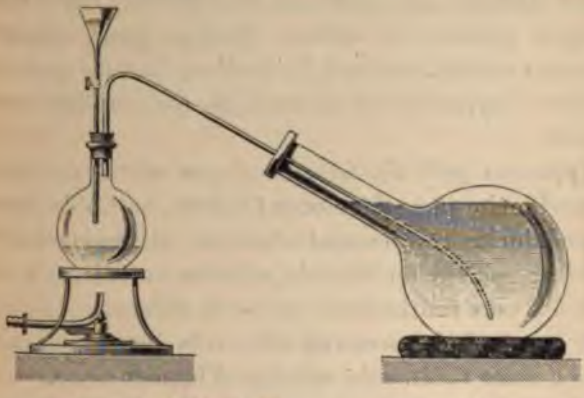


Fig. 47. — Dispositif de M. E. Fleurent pour l'essai des manganèses.

robinet (fig. 47) ; on adapte également un tube à dégagement dont l'extrémité légèrement recourbée vient s'immerger dans une solution faible de potasse (30 grammes par litre) contenue dans un ballon à long col d'une capacité inférieure à un litre.

Sur le bioxyde à essayer on verse, à l'aide de l'entonnoir, 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Il faut avoir soin de laisser une petite quantité d'acide au-dessus du robinet, pour assurer la fermeture hermétique de l'appareil. On chauffe doucement d'abord ; puis à l'ébullition, jusqu'au moment où la vapeur condensée atteint la courbure du tube à dégagement. On éteint alors le feu en ouvrant en même temps le robinet de l'entonnoir ; sans cette précaution on aurait une absorption du liquide potassique.

Tout le chlore dégagé s'est dissous dans la potasse pour former de l'hypochlorite. On complète au volume de 1 litre cette liqueur d'hypochlorite ; en mesurant le nombre de centimètres cubes de chlore contenus dans ce litre de liqueur on aura le titre du manganèse.

On prend 20 centimètres cubes de solution arsénieuse. (Voyez *Analyse des chlorures décolorants.*) On y ajoute quelques gouttes de sulfate d'indigo pour colorer la liqueur et on fait tomber à l'aide d'une burette graduée la solution d'hypochlorite jusqu'à ce que le liquide soit décoloré.

Supposons qu'il ait fallu employer $26^{cc},5$ de liqueur d'hypochlorite pour décolorer l'indigo, $26^{cc},5$ de liqueur d'hypochlorite contiennent donc 20 centimètres cubes de chlore, puisqu'un litre de solution arsénieuse correspond à 1 000 centimètres cubes de chlore.

Par le calcul ci-dessous on obtient la quantité de chlore contenu dans le litre de solution d'hypochlorite.

$$\frac{20 \times 1\,000}{26,5} = 754 \text{ cc. de chlore.}$$

Le bioxyde de manganèse essayé marque donc $75°,4$.

XVII. — Mercure.

DOSAGE DANS LES SELS DE MERCURE

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT DE SULFURE HgS

Réactifs :

Hydrogène sulfuré.
Sulfite de soude.

La dissolution du sel de mercure ne doit pas contenir trop d'acide azotique ; si elle était neutre, on y ajouterait une petite quantité d'acide chlorhydrique.

La dissolution doit être précipitée par l'hydrogène sulfuré dans un flacon bouchant à l'émeri; quand le liquide est saturé d'hydrogène sulfuré, on bouche le flacon et on l'abandonne au repos.

Quand le précipité est bien déposé, on le recueille sur un filtre taré et on lave à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Le filtre et son contenu sont mis à sécher entre 100 et 110°, puis on pèse.

Le poids du sulfure HgS obtenu, multiplié par 0,862, donne le résultat calculé en mercure métallique.

Remarques. — Si la dissolution était précipitée en présence de corps oxydants, acide nitrique, perchlorure de fer, etc., il se déposerait du soufre avec le sulfure de mercure. Dans ce cas on ferait bouillir le précipité avec une dissolution de sulfite de soude afin de dissoudre le soufre sans attaquer le sulfure de mercure.

On filtrerait ensuite celui-ci, comme il est dit plus haut

MINERAIS DE MERCURE

Le minerai de mercure est le sulfure naturel appelé cinabre. On y dose seulement le mercure qu'il contient.

Réactifs :

Chaux sodée.
Carbonate de chaux.
Bicarbonate de soude.

Dans un tube à analyse organique (fig. 48) fermé à une de ses extrémités, on introduit d'abord, sur une longueur *ab* de 10 centimètres, un mélange de bicarbonate de soude et de carbonate de chaux.

250 grammes de minerai sont broyés dans un mortier avec 250 grammes de chaux sodée. Ce mélange est versé avec précaution dans le tube et y occupe la partie *bc*, le

mortier est lavé à sec avec de la chaux sodée qui sera versée de façon à occuper la partie *cd*. On achève de remplir le tube avec de la chaux sodée maintenue à l'aide d'un tampon d'amiante.

L'extrémité du tube est alors étirée et recourbée. On

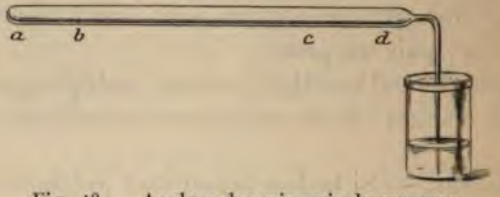


Fig. 48. — Analyse des minerais de mercure.

place le tube sur une grille à analyse organique en faisant plonger dans l'eau la partie recourbée.

Le tube est ensuite chauffé en commençant par l'extrémité *d*, le mercure métallique vient se condenser dans l'eau. On termine en chauffant la partie *ab* pour dégager de l'acide carbonique qui entraîne les vapeurs mercurielles contenues dans le tube.

Le mercure métallique est recueilli, séché, puis pesé.

XVIII. — Nickel.

DOSAGE DANS LES SELS DE NICKEL

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT D'OXYDE Ni O

Réactifs :

Potasse.
Ammoniaque.
Sulfhydrate d'ammoniaque.

La solution contenant le sel de nickel est traitée par la potasse en excès. On fait bouillir pendant quelques minutes et on laisse déposer. Le liquide clair surnageant

est versé sur un filtre ; on ajoute de l'eau bouillante sur le précipité et on lave ainsi plusieurs fois par décantations successives ; finalement on jette tout le précipité sur le filtre en continuant de laver jusqu'à ce que la liqueur soit tout à fait neutre.

On sèche, puis on calcine le filtre et son contenu, dans un creuset de platine taré.

Le poids de l'oxyde de nickel NiO ainsi obtenu multiplié par 0,786, donne le résultat calculé en nickel métallique.

La précipitation des sels de nickel par la potasse est gênée par la présence des matières organiques. Si pareil cas se présente, il faut d'abord précipiter le métal à l'état de sulfure. Dans ce but, on ajoute d'abord de l'ammoniaque, puis du sulfhydrate d'ammoniaque, en évitant d'en mettre un excès, le sulfure de nickel étant légèrement soluble dans ce dernier réactif.

On laisse déposer vingt-quatre heures dans un ballon bouché. Au bout de ce temps on filtre et on lave le précipité avec de l'eau dans laquelle on a ajouté quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure redissous dans l'acide azotique est soumis aux opérations indiquées plus haut.

SÉPARATION DU NICKEL ET DU COBALT

Ces deux métaux présentent des propriétés analogues, leur séparation est assez délicate à réaliser.

Deux méthodes seront citées ici.

Réactifs :

Carbonate de soude.	Azotite de potasse.
Acide acétique.	Eau de brome.

Première méthode. — La liqueur contenant les deux sels, en solution aussi concentrée que possible, est addi-

tionnée de carbonate de soude jusqu'à apparition de flocons gélatineux ; on redissout ces flocons dans l'acide acétique, puis on ajoute un grand excès d'une solution saturée d'azotite de potasse et on acidifie par l'acide acétique. Le tout est agité, puis abandonné au repos pendant douze heures à une douce chaleur.

Le cobalt se dépose sous forme de précipité jaune cristallin d'azotite double de cobalt de potassium.

Ce composé séparé par filtration est lavé avec de l'eau contenant de l'azotite de potasse ; dans la liqueur filtrée le nickel reste en solution et on peut le précipiter par la potasse. (Voyez *Sels de nickel.*)

Le précipité d'azotite double de cobalt et de potassium étant redissous dans l'acide azotique on y dose le cobalt par les moyens ordinaires (Voyez *Sels de cobalt.*)

Deuxième méthode. — Dans la solution des deux sels, qui doit être aussi neutre que possible, on ajoute du cyanure de potassium ; il se forme un précipité que l'on redissout dans un excès de réactif. Dans la liqueur portée à l'ébullition on verse de l'eau de brome en ayant soin de maintenir toujours le liquide légèrement alcalin par addition de potasse.

Tout le nickel se précipite à l'état de sesquioxyde, le cobalt reste dans la solution à l'état de cobalticyanure de potassium.

Pendant l'opération qui dure environ une heure, on ajoute de temps en temps de l'eau de brome.

Le précipité de sesquioyde de nickel est recueilli sur un filtre, il contient toujours de la potasse ; pour y doser le métal, il faut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et le précipiter à nouveau de la solution. (Voyez *Sels de nickel.*)

La liqueur séparée du nickel contenant le cobalt à l'état de cobalticyanure de potassium est évaporée à sec ;

le résidu est chauffé avec de l'acide sulfurique concentré. Il reste un mélange de sulfate alcalin et de sulfate de cobalt, dans lequel on dose le cobalt par les procédés déjà indiqués. (Voyez *Sels de cobalt.*)

MINERAIS DE NICKEL

Comme minerais de nickel on rencontre le plus souvent l'arséniure (nickéline), le sulfo-arséniure (speiss) et le nickel silicaté (garniérite).

Dans ces composés on dose :

La silice.	Le cobalt.
Le cuivre.	La chaux.
Le fer et l'alumine.	La magnésie.
Le nickel.	

Réactifs :

Carbonate de soude sec.	Azotite de potasse.
Carbonate de potasse sec.	Cyanure de potassium.
	Eau de brome
Acide acétique.	Citrate d'ammoniaque.
Carbonate de soude.	Phosphate de soude.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	

On attaque le minerai en le fondant avec un mélange, à parties égales, de carbonate de soude et de carbonate de potasse dans un creuset de platine.

La masse est traitée par l'acide chlorhydrique étendu pour décomposer l'excès des carbonates alcalins, puis par l'eau régale ; on évapore à sec et on chauffe à 110°. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et filtré. La silice reste sur le filtre, les métaux passent dans la solution. Cette solution est amenée à volume connu.

Silice. — Le filtre et son contenu sont calcinés après

dessiccation dans un creuset de platine taré. Le poids du résidu de la calcination représente la silice.

Cuivre. — Dans une partie aliquote de la solution, amenée à volume connu, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le cuivre ; le sulfure de cuivre sera recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

On détermine la quantité de ce métal par les moyens indiqués au dosage du cuivre après redissolution du sulfure.

Fer et alumine. — La liqueur filtrée provenant de l'opération précédente est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré. Après refroidissement on ajoute du carbonate de soude jusqu'à apparition de flocons permanents ; ceux-ci sont redissous dans la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique ; on additionne ensuite la liqueur d'un peu d'acétate de soude. On porte à l'ébullition pendant un temps suffisant pour précipiter le fer et l'alumine ; si l'opération a été bien conduite, le précipité doit se rassembler facilement.

On le recueille sur un filtre et on lave à l'eau chaude.

Le filtre et son précipité sont, après dessiccation, calcinés au rouge dans un creuset de platine taré ; on pèse après refroidissement.

Le poids du résidu représente la quantité d'oxydes de fer et d'alumine.

Nickel et cobalt. — Dans la liqueur acétique séparée du fer et de l'alumine on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, le mélange des sulfures recueilli sur un filtre est lavé à l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré ; la liqueur filtrée dans laquelle se trouve la chaux est mise de côté.

Le mélange de sulfures de nickel et de cobalt est dissous dans l'acide azotique.

Dans cette solution azotique on sépare les deux métaux. (Voyez *Séparation du cobalt et du nickel.*)

Chaux. — La liqueur séparée du nickel et du cobalt, contenant encore la chaux est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré; on y dose ensuite la chaux par les procédés connus. (Voyez *Sels de calcium.*)

Magnésie. — On fait ce dosage d'une manière commode en partant directement de la liqueur primitive contenant cuivre, fer, etc.

A une partie prélevée de cette liqueur on ajoute un excès d'ammoniaque, puis du citrate d'ammoniaque pour redissoudre le précipité formé. (Voyez *Phosphates.*) Le liquide est ensuite additionné de phosphate de soude.

Après avoir agité on laisse déposer pendant vingt-quatre heures le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. On termine l'opération comme il est indiqué pour le dosage de la magnésie dans les sels de magnésium.

XIX. — Or.

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT MÉTALLIQUE

Réactifs :

Acide chlorhydrique.
Acide oxalique.
Sulfate ferreux.

Précipitation par l'acide oxalique. — Comme les solutions contenant de l'or sont obtenues le plus souvent

par l'eau régale, elles contiennent presque toujours de l'acide azotique, il faut commencer par chasser cet acide qui gênerait la précipitation.

Dans ce but on évapore plusieurs fois à sec la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré.

On dissout ensuite dans une assez grande quantité d'eau et on ajoute à la solution de chlorure d'or obtenue un excès d'acide oxalique. Le tout est abandonné pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures dans un endroit chaud.

La réduction du sel d'or est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique provenant de l'acide oxalique ; il importe donc de couvrir le vase où se fait cette opération.

L'or précipité sous forme pulvérulente est recueilli sur un filtre lavé, séché, puis incinéré dans un creuset de porcelaine taré.

Précipitation par le sulfate ferreux. — La liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique est additionnée de sulfate ferreux, on chauffe vers 70° et on abandonne au repos pendant deux heures. L'or précipité en poudre fine est recueilli et traité comme précédemment.

ALLIAGES D'OR

ESSAI A LA PIERRE DE TOUCHE

Pour ce genre d'essai on se sert :

1° D'une pierre siliceuse noire et très dure appelée pierre de touche.

2° D'un flacon (fig. 49) contenant un liquide composé de 984 grammes d'acide azotique à 32° Baumé et 16 grammes d'acide chlorhydrique à 22° Baumé ; ce liquide porte le nom d'eau de touche. Le bouchon du flacon se ter-

mine par une pointe qui permettra de mouiller les touches.

3° D'une série de cinq alliages différents de titres connus soudés à une lame de laiton formant une étoile à cinq branches (fig. 50). Les titres de ces alliages sont : 583, 625, 667, 708 et 750 millièmes.

Pour essayer un alliage on commence par le frotter sur

Fig. 49. — Flacon à touche.

Fig. 50. — Etoile des alliages d'or.

la pierre de touche de façon à obtenir une trace métallique ; on exécute la même opération avec les alliages de titres connus ; puis on mouille avec l'*eau de touche* les traces métalliques. Le cuivre se dissout rapidement tandis que l'or reste à peu près inattaqué ; on essuie avec un linge les raies obtenues et par comparaison des traces métalliques on obtient le titre de l'alliage à essayer.

TITRES DES PRINCIPAUX ALLIAGES

Monnaies		0,900
Médailles		0,916
Bijoux	1er titre	0,920
	2e titre	0,840
	3e titre	0,750

ESSAIS PAR INQUARTATION

Ces essais reposent sur les propriétés suivantes :

1° Si l'on traite par l'acide azotique un alliage d'or et de cuivre ce dernier métal ne peut se dissoudre si c'est l'or qui domine.

2° Le même phénomène se produit pour un alliage d'or et d'argent ; mais si l'alliage renferme trois parties d'argent pour une partie d'or l'acide azotique dissout tout l'argent en laissant l'or, à l'état de pureté.

L'opération qui consiste à enlever de cette manière l'argent à l'or s'appelle le *départ*.

Pour rendre le départ possible, il faut donc ajouter, à un alliage d'or et de cuivre, de l'argent en quantité telle que le poids de ce métal soit environ trois fois le poids de l'or contenu dans l'alliage.

On appelle argent d'*inquartation* le métal ainsi ajouté à l'alliage.

En se débarrassant du cuivre contenu dans l'alliage par la méthode de coupellation, indiquée aux essais d'argent ; il reste une mélange d'or et d'argent qui sera attaquable par l'acide azotique.

L'essai d'un alliage d'or par inquartation peut donc se diviser en deux phases distinctes :

La coupellation après inquartation et une attaque par l'acide azotique appelée départ.

Coupellation. — Avant de commencer l'essai, il faut connaître le titre approximatif de l'alliage pour savoir quelle quantité d'argent il faudra employer pour l'inquartation et quelle quantité de plomb sera nécessaire pour la coupellation.

On détermine ce titre approximatif par la pierre de touche.

Les quantités de plomb à ajouter à l'alliage suivant son titre sont :

Pour le titre	1000	1	partie.
—	900	10	—
—	800	16	—
—	700	22	—
—	600	24	—
—	500	26	—
—	400	34	—
—	300		
—	200		
—	100		

On pèse exactement 0 ,500 d'alliage ; on y ajoute la quantité, calculée, d'argent nécessaire et on enveloppe le tout dans une petite feuille de plomb.

D'autre part dans une coupelle portée au rouge on introduit la quantité déterminée de plomb et dans le métal en fusion on ajoute l'alliage et l'argent d'inquartation préparés comme il est dit ci-dessus.

La coupellation se conduit comme dans un essai d'argent.

Départ. — On aplatit sur une enclume le bouton obtenu par coupellation, on le recuit au rouge pour le rendre malléable et on le lamine.

La feuille obtenue est roulée en cornet (fig. 51).

Le cornet est chauffé dans un matras d'essayeur (fig. 52) avec 30 à 35 centimètres cubes d'acide azotique à 22° Baumé. Ce matras est ordinairement placé sur un bec de gaz spécial (fig. 53) adopté à l'hôtel des monnaies de Paris.

On chauffe doucement d'abord ; puis à l'ébullition jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes : on décante alors l'acide azotique pour le remplacer par l'acide plus concentré marquant 32° Baumé ; on fait bouillir dix minutes.

On décante à nouveau pour recommencer cette opération.

Après l'addition de ce troisième acide on lave à l'eau distillée par décantation ; le lavage terminé, on remplit

Fig. 51.
Feuille d'or roulée en cornet.

Fig. 52.
Matras d'essayeur.

Fig. 53.
Matras sur son support à gaz.

le matras d'eau et on fait tomber, avec précaution, le cornet d'or devenu très friable dans un creuset de porcelaine tarée.

Après avoir décanté l'eau du creuset, on le chauffe au rouge et après refroidissement on pèse la quantité d'or métallique contenue dans les $0^{gr},500$ d'alliage.

Remarques. — Il est essentiel d'attaquer au début le cornet par de l'acide faible, l'acide à 32° directement employé pourrait le déchirer.

Pour faciliter l'ébullition de l'acide azotique il est bon de mettre dans le matras un petit fragment de charbon de bois, de cette manière on évite les soubresauts.

XX. — Platine.

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT MÉTALLIQUE

Réactifs :

Potasse.
Acide acétique.
Formiate de soude.

La liqueur contenant le sel de platine est rendue alcaline par addition de potasse ; sans se préoccuper du précipité qui peut se former, on la ramène à une légère acidité par l'acide acétique. On fait bouillir en ajoutant du formiate de soude par petites portions ; au bout de peu de temps la liqueur devient noire par suite de la réduction du platine à l'état métallique. On continue quelques instants l'ébullition, puis on verse une petite quantité d'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique a pour effet de rassembler le métal précipité, ce qui facilite la filtration.

On filtre et on lave à l'eau chaude.

Le filtre et le précipité sont, après dessiccation, calcinés dans un creuset de platine taré.

La pesée fait connaître la quantité de platine métallique.

XXI. — Plomb.

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION ET PESÉE A L'ÉTAT DE SULFURE PbS

Réactif :

Hydrogène sulfuré.

Dans la dissolution étendue et acidulée faiblement par l'acide chlorhydrique, on fait passer un courant d'hydro-

assez grande capacité ; pendant l'opération on placera un verre de montre sur l'ouverture du ballon.

Si l'acide azotique est suffisamment concentré, tout le soufre s'oxyde. Après avoir chauffé doucement et assez longtemps, le contenu du ballon est versé dans une capsule de porcelaine ; on y ajoute 3 à 4 centimètres cubes d'acide sulfurique pur (préalablement étendu d'un peu d'eau) et on chauffe au bain-marie pour chasser l'acide azotique.

Tout le plomb est transformé en sulfate insoluble.

On étend de 50 à 60 centimètres cubes d'eau, on recueille sur un filtre la partie insoluble et on lave avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique.

Dans la liqueur filtrée se trouvent argent, cuivre, fer, etc.

Insoluble. — Le filtre contenant le résidu est lavé à l'alcool pour déplacer l'eau acidulée sulfurique, puis on fait sécher ; le précipité est détaché autant que possible du filtre et mis de côté. Le filtre est incinéré dans un creuset de porcelaine taré, sur les cendres on verse quelques gouttes d'acide sulfurique ; après avoir chassé les dernières traces d'acide par calcination, on ajoute le précipité mis de côté et on chauffe au rouge.

On pèse après refroidissement.

Le poids trouvé représente la gangue insoluble, plus tout le plomb à l'état de sulfate.

Ce résidu pesé est chauffé à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique ; au bout de quelques minutes d'ébullition on jette le liquide sur un filtre en évitant d'y laisser tomber du précipité. On ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique sur le résidu, on fait encore bouillir en continuant ainsi jusqu'à ce qu'il ne reste plus de plomb.

Quand une goutte de liqueur chlorhydrique filtrée ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré, on rassemble sur

filtre tout le précipité en terminant par un lavage à eau chaude.

Ce précipité ne contenant plus de plomb est calciné, après dessiccation dans un creuset de porcelaine taré. On pèse après refroidissement, on a ainsi la quantité de gangue insoluble contenue dans la prise d'échantillon.

Plomb. — Si du poids du résidu contenant la gangue insoluble et le sulfate de plomb on retranche le poids de la gangue insoluble trouvé précédemment, il reste le poids du sulfate de plomb. Le poids de ce sulfate de plomb, multiplié par 0,683, donne la quantité correspondante de plomb métallique.

Argent. — A la liqueur sulfurique filtrée, qui ne doit pas contenir de trace appréciable de plomb, si l'on a bien opéré, on ajoute de l'acide chlorhydrique. S'il se forme un trouble on laisse reposer longtemps dans un endroit chaud, jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit bien déposé. On le recueille et on le pèse. (Voyez *Sels d'argent.*)

Cuivre. — Dans la liqueur séparée de l'argent on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, le sulfure recueilli est redissous dans l'acide azotique. On dose le cuivre par les procédés connus. (Voyez *Sels de cuivre.*)

Fer. — La liqueur provenant de l'opération précédente est soumise à l'ébullition pour se débarrasser de l'hydrogène sulfuré. On y verse ensuite un excès de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque pour précipiter le fer à l'état d'oxyde. (Voyez *Sels de fer.*)

L'addition de chlorhydrate d'ammoniaque est indispensable pour empêcher la précipitation du zinc.

Zinc. — A la liqueur filtrée séparée du fer on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure de zinc obtenu sera traité par les moyens indiqués aux sels de zinc.

Soufre. — On suivra la marche de l'analyse des sulfures en opérant directement sur le minerai pulvérisé.

DOSAGE DIRECT DE L'ARGENT

Pour doser les petites quantités d'argent que l'on rencontre fréquemment dans la galène, il est préférable de doser directement l'argent contenu dans le minerai.

On opère comme il suit :

20 grammes de galène en poudre sont mélangés intimement avec 60 grammes de carbonate de soude sec et 6 grammes d'azotate de potasse.

On place le mélange dans un creuset en terre, on le couvre avec une couche de sel marin fondu d'une épaisseur d'un centimètre, on fond la masse en poussant à la fin la température au rouge blanc. On laisse refroidir très lentement, on casse le creuset, on aplatit le culot de plomb obtenu, et on le nettoie en le faisant bouillir dans l'eau.

On n'obtient pas tout le plomb contenu dans la galène ; mais tout l'argent se trouve dans le plomb.

On dissout le culot de plomb dans l'acide nitrique exempt de chlore moyennement étendu, on étend fortement la solution et on y ajoute un peu d'une solution de chlorure de plomb.

Le liquide trouble est abandonné dans un lieu chaud, jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit déposé.

Ce chlorure est recueilli, puis pesé. (Voyez *Sels d'argent.*)

PLOMB MÉTALLIQUE

Suivant les procédés métallurgiques à l'aide desquels il a été extrait, le plomb du commerce contient une quantité plus ou moins grande de métaux étrangers.

Le plomb d'œuvre est ordinairement dur parce qu'il renferme de l'antimoine, de l'étain, du cuivre et du fer.

Le *plomb mou ou plomb marchand* contient les mêmes impuretés mais en moins grande quantité.

Pour connaître la qualité d'un plomb on dose les impuretés. Le plomb pur est obtenu par différence.

Les corps à doser sont :

L'antimoine. Le fer.
L'étain. Le cuivre.

Réactifs :

Acide azotique (densité 1,2).
Acide sulfurique pur.
Sulfhydrate d'ammoniaque.
Sulfure de sodium.
Ammoniaque.

On attaque à chaud 20 à 100 grammes de métal (suivant les impuretés probables) par 50 à 250 centimètres cubes d'acide nitrique (densité 1,2) étendu de son volume d'eau.

L'attaque terminée, on laisse déposer après avoir étendu d'assez d'eau pour empêcher l'azotate de plomb de cristalliser.

S'il y a de l'antimoine et de l'étain, ils se déposent dans la liqueur azotique avec un peu de plomb entraîné. Ce précipité est recueilli et lavé. La liqueur filtrée contenant plomb, cuivre et fer, est mise de côté.

Antimoine et étain. — Le filtre et le précipité conte-

nant le mélange de ces deux corps sont mis, encore humides en digestion à une douce chaleur avec du sulfhydrate d'ammoniaque ; on étend d'eau et on filtre en lavant avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. A la solution filtrée on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à faible réaction acide ; on abandonne douze heures pour laisser le mélange de sulfures d'étain et d'antimoine se déposer.

Au bout de ce temps on recueille les sulfures sur un filtre taré, on sèche et on pèse. Le précipité est détaché du filtre, puis pesé ; on calcule à combien de plomb employé se rapporte cette partie détachée du filtre, puis on l'introduit dans une nacelle de porcelaine tarée.

Celle-ci est logée dans un tube de verre placé sur une grille à analyse organique, on fait passer un courant d'hydrogène sec dans le tube et on chauffe sous la nacelle.

Dans ces conditions les sulfures se réduisent à l'état métallique. On laisse refroidir et on pèse les métaux réduits.

Le mélange de ces métaux est ensuite traité par l'acide chlorhydrique à l'ébullition qui dissout l'étain et laisse l'antimoine ; celui-ci, recueilli sur un filtre taré, est séché à 100°, puis pesé.

Par différence on a le poids de l'étain.

Fer. — De la liqueur azotique contenant le plomb, cuivre et fer on sépare le plomb comme il suit :

On y ajoute un excès d'acide sulfurique 12 à 60 centimètres cubes suivant la quantité de plomb employée pour l'analyse. On amène à un volume connu, 500 centimètres cubes, par exemple. On filtre et on prélève une fraction du liquide filtré (supposons 400 centimètres cubes) ; cette partie aliquote représentant les 4/5 du plomb employé servira au dosage du cuivre et du fer.

Au liquide prélevé on ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite le fer mélangé d'un peu de plomb. On sépare par filtration le précipité de la liqueur ammoniacale qui contient le cuivre. Ce précipité redissous dans l'acide chlorhydrique est précipité à nouveau par l'ammoniaque, on le recueille ensuite pour y doser le fer. (Voyez *Sels de fer.*)

Cuivre. — La solution ammoniacale de l'opération précédente, qui contient le cuivre, est additionnée d'une très petite quantité de sulfure de sodium.

Après avoir chauffé quelque temps à une douce chaleur on laisse déposer le sulfure du cuivre formé.

Ce sulfure est recueilli sur un filtre lavé à l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, puis dissous dans l'acide azotique. On dose ensuite le cuivre par les procédés connus. (Voyez *Sels de cuivre.*)

XXII. — Potassium.

DOSAGE DANS LES SELS DE POTASSIUM

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT DE CHLOROPLATINATE $PtCl^3.2KCl$

Réactifs :

Chlorure de platine.
Alcool à 80°.

La solution du sel de potasse est additionnée d'un excès de chlorure de platine ; légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique, elle est évaporée presque à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine. Quand le résidu est arrivé à l'état pâteux, on laisse refroidir et on ajoute de l'alcool à 80°. La liqueur doit être assez fortement colorée en jaune ; s'il n'en était pas ainsi, le chlorure de platine serait en quantité insuffisante. On

réunit le précipité sur un filtre taré, on lave à l'alcool à 80°, on sèche et on pèse.

Le poids trouvé, multiplié par 0,193, donne le résultat calculé en potasse anhydre K^2O.

Quand le chloroplatinate est pesé, il est bon de le redissoudre dans l'eau bouillante pour en précipiter le platine à l'état métallique d'après les procédés indiqués aux sels de platine.

Le poids du platine métallique, multiplié par 0,479, donne la quantité de potasse K^2O correspondant au potassium contenu dans le chloroplatinate.

Autant que possible il faut faire cette précipitation qui sert à vérifier le dosage par pesée du chloroplatinate qui est sujet à des causes d'erreur.

XXIII. — Sodium.

DOSAGE DANS LES SELS DE SODIUM

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT DE SULFATE DE SODIUM SO^4Na^2

On chauffe le sel solide avec de l'acide sulfurique dans un creuset de platine taré ; puis on évapore à sec avec précaution pour chasser l'excès d'acide sulfurique. On obtient ainsi du sulfate acide de sodium SO^4NaH. Il faut le transformer en sulfate neutre. Dans ce but on ajoute à plusieurs reprises du carbonate d'ammoniaque dans le creuset. L'excès d'acide sulfurique est neutralisé en donnant du sulfate d'ammoniaque qui se volatilise.

La transformation est achevée quand le sel, auparavant facilement fusible, est devenu dur et solide au rouge faible.

On laisse refroidir le creuset et on pèse.

Le poids trouvé, multiplié par 0,437, donne le résultat calculé en soude anhydre Na^2O.

XXIV. — Strontium.

DOSAGE DANS LES SELS DE STRONTIUM

DOSAGE PAR PESÉE A L'ÉTAT DE CARBONATE DE STRONTIUM CO^3Sr

Réactifs :

Carbonate d'ammoniaque ;
Ammoniaque pure.

La dissolution du sel de strontium est rendue alcaline par de l'ammoniaque, puis on y ajoute un léger excès de carbonate d'ammoniaque ; il se précipite du carbonate de strontium.

Après un repos de douze heures à une douce chaleur, on recueille sur un filtre le précipité, on le lave complètement et on le sèche. Le contenu du filtre est détaché autant que possible entièrement et mis de côté. Sur les cendres du filtre incinéré dans un creuset de platine taré, on verse un peu de carbonate d'ammoniaque, puis on chauffe légèrement pour détruire le réactif en excès. On ajoute alors dans le creuset le précipité mis de côté, le tout est chauffé au rouge cerise. Cette température ne doit pas être dépassée ; en chauffant plus fort le carbonate perdrait de l'acide carbonique.

On laisse refroidir et on pèse.

Le poids trouvé, multiplié par 0,700, donne le résultat calculé en strontiane SrO.

XXV. — Zinc.

DOSAGE DANS LES SELS DE ZINC

DOSAGE PAR PRÉCIPITATION A L'ÉTAT DE CARBONATE ET PESÉE A L'ÉTAT D'OXYDE ZnO

Réactifs :

Carbonate de soude.
Sulfhydrate d'ammoniaque.
Ammoniaque.

On porte la solution du sel de zinc à une température voisine de l'ébullition, et on y ajoute peu à peu du carbonate de soude tant qu'il se forme un précipité. Ce précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'eau chaude, puis desséché. On détache le précipité et on incinère le filtre dans un creuset de porcelaine tarée ; sur les cendres obtenues on verse quelques gouttes d'acide azotique et on évapore à sec. A ce résidu est ajouté le reste du précipité mis de côté ; le tout est calciné pour transformer le carbonate de zinc en oxyde.

On pèse après refroidissement. Le poids trouvé, multiplié par 0,8037, donne le résultat cherché calculé en zinc métallique.

Lorsque la solution de zinc contient en même temps des sels ammoniacaux ou des matières organiques, le métal ne peut précipiter directement par le carbonate de soude.

Dans ce cas on précipite d'abord le zinc à l'état de sulfure de la manière suivante : on ajoute un excès d'ammoniaque au sel de zinc, puis du sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure de zinc formé est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque.

On redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité encore humide en chauffant légèrement. Lorsque la dissolution est complète et ne répand plus l'odeur d'hydrogène sulfuré, on filtre. Cette liqueur filtrée est précipitée par le carbonate de soude pour continuer l'opération, comme il est dit plus haut.

MINERAIS DE ZINC

Le zinc se trouve à l'état de sulfure (blende) ou de carbonate de zinc (calamine); ce dernier minerai est souvent mélangé de silicate.

Dans les minerais de zinc on dose :

L'insoluble.	Le zinc.
Le cuivre.	La chaux.
Le plomb.	La magnésie.
Le fer.	Le soufre.

Reactifs :

Acide azotique.	Sulfhydrate d'ammoniaque.
Acide chlorhydrique.	Chlorhydrate d'ammoniaque.
Acide sulfurique.	Phosphate de soude.
Hydrogène sulfuré.	Citrate d'ammoniaque.

Le minerai réduit en poudre fine est attaqué par l'eau régale, l'attaque terminée on évapore à sec dans une capsule de porcelaine, puis on chauffe à 110°.

Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et l'eau. On filtre en lavant par décantation, en faisant bouillir chaque fois la partie insoluble avec de l'acide chlorhydrique.

La liqueur filtrée contenant le plomb, cuivre etc., est mise de côté et amenée à un volume connu.

Insoluble. — Le résidu insoluble resté sur le filtre est

mis à sécher ; on le calcine avec son filtre dans un creuset de platine taré.

On pèse après refroidissement pour avoir le poids de l'insoluble qui est presque entièrement formé de silice.

Cuivre et plomb. — On prélève une partie aliquote de la solution primitive amenée à un volume connu. On neutralise la plus grande partie de l'acide libre contenu dans le liquide, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; le mélange des sulfures de cuivre et de plomb est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

La liqueur filtrée contenant le fer, zinc et chaux est mise de côté.

Après calcination au creuset de porcelaine pour brûler le filtre, les sulfures de cuivre et de plomb sont attaqués par l'acide azotique concentré. On évapore à sec avec de l'acide sulfurique jusqu'à dégagement de vapeurs sulfuriques blanches; on étend d'eau avec précaution et on recueille sur un filtre le sulfate de plomb insoluble qui sera lavé à l'eau contenant de l'acide sulfurique.

L'eau sulfurique dont le filtre est imprégné est déplacée avec de l'alcool; puis, après dessiccation, on calcine le filtre et son contenu comme il est indiqué au dosage des sels de plomb.

Le cuivre, qui se trouve dans la solution séparée du sulfate de plomb, sera dosé par les procédés connus. (Voyez *Sels de cuivre.*)

Fer. — La liqueur sulfhydrique séparée du cuivre et du plomb est portée à l'ébullition pour éliminer l'hydrogène sulfuré.

On ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque.

On chauffe pour rassembler le précipité d'oxyde de fer formé.

Cet oxyde recueilli sur un filtre est calciné après dessiccation. (Voyez *Sels de fer.*)

Dans la liqueur filtrée se trouvent le zinc et la chaux.

Zinc. — A la liqueur provenant de l'opération précédente on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter et doser le zinc. (Voyez *Sels de zinc.*)

Chaux. — On fait bouillir la liqueur séparée du zinc, afin de se débarrasser du sulfhydrate d'ammoniaque ; quand l'odeur du sulfhydrate d'ammoniaque a entièrement disparu on filtre et on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée. L'opération est ramenée à un dosage de chaux dans un sel de calcium. (Voyez *Sels de chaux.*)

Magnésie. — Sur une partie aliquote de liqueur primitivement amenée à un volume connu et contenant le plomb, cuivre etc., on dose la magnésie.

Dans le liquide on verse de l'ammoniaque en excès ; on ajoute ensuite du citrate d'ammoniaque pour redissoudre le précipité formé après l'addition d'ammoniaque. On verse ensuite du phosphate de soude dans le liquide clair obtenu (fortement ammoniacal) ; après agitation en frottant la paroi du vase, on laisse déposer.

Après un repos de vingt-quatre heures on recueille le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qui sera traité comme dans le dosage de la magnésie. (Voyez *Sels de magnésium.*)

Soufre. — S'il s'agit d'un minerai contenant du soufre on dose ce corps sur une partie du minerai pulvérisé en employant la méthode décrite au dosage du soufre dans les sulfures métalliques.

ZINC MÉTALLIQUE

Le zinc que l'on rencontre dans le commerce contient toujours des métaux étrangers.

Les corps à doser sont :

Le plomb.
Le cadmium.
Le fer.

Réactifs :

Acide sulfurique.
Hydrogène sulfuré.
Carbonate de soude.
Solution titrée de permanganate.
Zinc pur.

On pèse exactement un morceau de zinc d'environ 100 grammes, on le plonge dans une solution d'acide sulfurique étendu, insuffisante pour le dissoudre entièrement. (Soit 100 grammes d'acide sulfurique à 66° étendu d'eau.)

On abandonne pendant douze heures.

Au bout de ce temps on décante rapidement le liquide clair surnageant les impuretés déposées au fond du vase et sur le zinc non dissous. On arrive ainsi à séparer le zinc de toutes les impuretés.

En effet, en présence d'un excès de zinc les métaux étrangers ne peuvent se dissoudre, ils se précipitent en partie au fond du vase et sur le métal resté inattaqué.

On recueille le précipité des impuretés sur un filtre en faisant tomber sur ce même filtre le précipité des métaux déposés à la surface du zinc non dissous, précipité préalablement détaché avec un jet de pissette.

Le zinc en excès est desséché après lavage parfait, il est ensuite pesé. Le poids obtenu retranché du poids initial représente la quantité de zinc dissoute sur laquelle on opère.

Plomb. — Le filtre contenant les métaux étrangers est calciné avec son précipité à une température modérée. On dissout dans l'acide azotique le résidu obtenu, puis on évapore avec de l'acide sulfurique pour chasser tout l'acide azotique. On reprend par l'eau acidulée sulfurique et on filtre pour séparer le sulfate de plomb formé. (Voyez *Sels de plomb.*)

Cadmium. — Dans la solution séparée du plomb on neutralise la plus grande partie de l'acide libre par du carbonate de soude, et dans la liqueur légèrement acide on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de cadmium obtenu est lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et traité comme il est indiqué au dosage des sels de cadmium.

Fer. — On fait bouillir la liqueur séparée du cadmium afin d'en chasser l'hydrogène sulfuré ; on traite ensuite la solution par le zinc pur et l'acide sulfurique pour y doser le fer par le permanganate de potasse. (Voyez *Dosage volumétrique du fer.*)

MÉTHODES D'ANALYSES DE QUELQUES ALLIAGES

I. — Laiton.

Le plus ordinairement le laiton est un alliage de cuivre et de zinc renfermant souvent du plomb et des traces de fer.

Les corps à doser sont :

Le plomb.
Le cuivre.
Le zinc.

Réactifs :

Acide azotique.	Carbonate de soude.
Hydrogène sulfuré.	Alcool.

Le métal est attaqué avec précaution par l'acide azotique. Quand la dissolution est complète, on évapore avec de l'acide sulfurique et on chauffe sur un bain de sable jusqu'à apparition d'abondantes fumées blanches sulfuriques. On étend d'eau et on filtre. La liqueur filtrée contient le cuivre et le zinc.

Plomb. — Il reste sur le filtre à l'état de sulfate, on le lave à l'eau contenant de l'acide sulfurique, puis à la fin avec de l'alcool étendu de son volume d'eau ; cette eau alcoolisée doit être rejetée après son passage sur le filtre ; si on la réunissait à la liqueur filtrée contenant le cuivre et le zinc, elle pourrait plus tard gêner les opérations.

Cuivre. — On neutralise la plus grande partie de l'acide libre dans la liqueur séparée du plomb.

Quand on a amené la solution à une faible acidité, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; le sulfure recueilli sur un filtre et redissous dans l'acide azotique servira au dosage du cuivre. (Voyez *Sels de cuivre.*)

Zinc. — La liqueur filtrée séparée du cuivre est portée à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré ; on ajoute ensuite du carbonate de soude pour précipiter le zinc. (Voyez *Sels de zinc.*)

Remarques. — On peut avantageusement se servir de l'électrolyse (Voyez *Cuivre métallique*) pour séparer le cuivre du zinc. On fait passer le courant électrique dans la solution sulfurique des deux métaux. Le cuivre se dépose tandis que le zinc reste en solution ; cette solution

de zinc est additionnée, comme ci-dessus, avec du carbonate de soude.

On évite ainsi une série de manipulations assez délicates.

II. — Bronzes.

Sous le nom de bronzes on désigne d'une manière générale les alliages de cuivre, étain et zinc ; ils contiennent, en outre, de petites quantités de plomb.

Les corps à doser sont :

L'étain.	Le plomb.
Le cuivre.	Le zinc.

Réactifs :

Acide azotique à 33° Baumé (densité 1,3).
Hydrogène sulfuré.
Molybdate d'ammoniaque.

On attaque l'alliage par de l'acide azotique à 33° Baumé en versant l'acide petit à petit sur le métal afin d'éviter une réaction trop violente. On évapore presque à sec et on reprend par l'eau.

On filtre pour recueillir l'acide stannique formé. (Pour le dosage de l'étain, voyez *Etain métallique.*) Dans la liqueur azotique filtrée se trouvent le plomb, le cuivre et le zinc.

La solution séparée de l'étain est évaporée à sec avec de l'acide sulfurique et chauffée suffisamment pour produire des vapeurs blanches sulfuriques.

Pour séparer et doser le plomb, cuivre et zinc, on continue la marche des opérations indiquée à l'analyse du laiton.

Bronzes phosphorés. — Ce sont des bronzes dans lequel le phosphore constitue un élément important.

Dans ces alliages on dose l'étain, le plomb, le cuivre et le zinc comme dans les bronzes ordinaires en suivant la marche citée ci-dessus.

La quantité de phosphore sera déterminée comme il suit :

On attaque 10 grammes de bronze par l'acide azotique; après avoir éliminé par évaporation la majeure partie de l'acide azotique, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique fumant et on laisse en contact à une douce chaleur, en agitant de temps en temps. On ajoute de l'eau dans laquelle tout doit se dissoudre si l'opération a été bien conduite ; on précipite ensuite à chaud par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur filtrée, séparée des sulfures, est évaporée plusieurs fois à sec avec de l'acide azotique pour chasser tout le chlore. Le résidu est dissous dans l'acide azotique étendu d'eau et à la solution filtrée obtenue on ajoute du molybdate d'ammoniaque pour précipiter tout le phosphore qui existe à l'état d'acide phosphorique. (Voyez *Dosage de l'acide phosphorique.*)

III. — Maillechort.

C'est un alliage composé de cuivre, zinc, nickel.

Les corps à doser sont :

Le cuivre. Le zinc.
Le nickel.

Réactifs :

Hydrogène sulfuré.
Potasse pure.
Cyanure de potassium pur.
Monosulfure de potassium.
Chlorate de potasse.

On dissout l'alliage dans l'acide azotique et on évapore

à sec. Le résidu est repris par l'acide chlorydrique et l'eau.

Cuivre. — Dans la solution obtenue on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; le sulfure précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, puis dissous dans l'acide azotique.

Dans cette solution azotique on dose le cuivre. (Voyez *Sels de cuivre.*)

Zinc. — La liqueur séparée du cuivre est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré. Quand elle est refroidie on y ajoute un excès de potasse pure et concentrée, puis on verse du cyanure de potassium pur[1] jusqu'à ce que le précipité soit redissous.

On additionne de monosulfure de potassium et on laisse digérer à une douce chaleur.

Dans ces conditions il se précipite du sulfure de zinc tandis que le nickel reste en solution.

Le sulfure de zinc est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau contenant quelques gouttes de monosulfure de potassium, et traité comme il est indiqué aux sels de zinc.

Nickel. — La solution cyanhydrique, contenant le nickel séparé du zinc, est chauffée à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique ; on ajoute pendant longtemps du chlorate de potasse par petites portions et on évapore.

(Cette opération doit être faite sous une cheminée, les vapeurs qui se dégagent pendant l'ébullition à l'acide chlorhydrique sont très toxiques. Quand tout le cyanure

(1) Il est nécessaire d'employer du cyanure de potassium très pur en morceaux que l'on fait dissoudre au moment de s'en servir ; le cyanure de potassium conservé en dissolution se décompose rapidement en donnant du cyanate de potasse, ce qui rend très difficile la précipitation du zinc à l'état de sulfure.

est décomposé, on précipite le nickel par la potasse. (Voyez *Sels de nickel.*)

IV. — Soudure des plombiers.

Cet alliage se compose d'étain et de plomb.

Les corps à doser sont :

L'étain. Le plomb.

Réactifs :

Acide azotique à 33° Baumé.
Acide sulfurique.
Alcool.

On attaque l'alliage par l'acide azotique à 33° Baumé. (Voyez *Étain métallique.*)

On évapore presque à sec, puis la masse est reprise par l'eau bouillante. On filtre.

Étain. — Sur le filtre on trouve l'étain à l'état d'acide stannique, le plomb reste dans la liqueur azotique. L'acide stannique sera calciné et pesé par la méthode connue.

Plomb. — La liqueur filtrée contenant le plomb est évaporée à sec avec de l'acide sulfurique, on chauffe au bain de sable en s'arrêtant quand apparaissent les vapeurs blanches sulfuriques.

On étend alors d'eau avec précaution et on sépare par filtration le sulfate de plomb formé. On lave d'abord à l'eau additionnée d'acide sulfurique, on termine ensuite avec de l'alcool étendu d'eau.

Le précipité séché est calciné. (Voyez *Sels de plomb.*)

V. — Métal anglais.

C'est un alliage blanc contenant de l'étain et de l'antimoine.

Les corps à doser sont :

L'antimoine.
L'étain.

Réactifs :

Acide chlorhydrique.
Chlorate de potasse.
Fer pur.
Hydrogène sulfuré.

On dissout l'alliage dans l'acide chlorhydrique à l'ébullition en y ajoutant de temps en temps un peu de chlorate de potasse.

Antimoine. — Dans la solution obtenue portée à l'ébullition on met, autant qu'il peut s'en dissoudre, du fer (en lame ou en fils) aussi pur que possible (se dissolvant sans résidu ou presque sans résidu dans l'acide chlorhydrique).

L'antimoine est précipité, et l'étain ramené à l'état de protochlorure. Quand tout l'antimoine est précipité et que le fer paraît entièrement dissous, on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique ; on laisse déposer, on décante le liquide filtré sur un filtre taré ; puis on y fait tomber le précipité qui sera lavé à l'eau, le lavage se termine avec un peu d'alcool. On sèche à 100° et on pèse.

Il est bon de s'assurer que la liqueur filtrée ne contient plus d'antimoine ; en y ajoutant du fer elle ne doit plus donner de précipité.

Étain. — Dans la liqueur filtrée séparée de l'antimoine, et contenant en solution l'étain et du chlorure ferreux, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'étain. On abandonne au contact de l'air pour rassembler le précipité de sulfure d'étain. Quand celui-ci est bien déposé, on le recueille pour continuer le

dosage du métal par les moyens déjà indiqués. (Voye *Sels d'étain.*)

VI. — Caractères d'imprimerie.

L'alliage dont on fait usage pour fondre les caractère d'imprimerie, est composé d'antimoine et de plomb.

Les corps à doser sont :

L'antimoine.
Le plomb.

Réactifs :

Soufre.
Carbonate de soude sec.

On mélange 1 à 2 grammes de l'alliage finement divis avec cinq fois son poids d'un mélange à parties égales d soufre en poudre et de carbonate de soude ; on fond dan un creuset de porcelaine muni de son couvercle ; il fa chauffer modérément, de manière à ne pas atteindre rouge sombre.

Après refroidissement on traite la masse par l'e chaude.

Le plomb reste insoluble à l'état de sulfure, tout l'ant moine est en solution dans la liqueur.

Plomb. — Le sulfure de plomb est recueilli sur u filtre taré, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré pesé. (Voyez *Sels de plomb.*)

Antimoine. — La liqueur filtrée, séparée du plomb e additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction faibl ment acide. Le sulfure d'antimoine se précipite. C chauffe doucement pour laisser déposer ce sulfure q sera recueilli et dosé. (Voyez *Sels d'antimoine.*)

MÉTHODES D'ANALYSES DE QUELQUES COULEURS INORGANIQUES

Il sera traité de l'analyse des matières colorantes les plus fréquemment employées, en donnant le moyen de déterminer la nature et la quantité des corps étrangers pouvant en altérer la qualité.

S'il s'agit de couleur toute préparée pour la peinture, c'est-à-dire mélangée à de l'huile, de l'essence de térébenthine et de la résine, il faut commencer par se débarrasser de ces véhicules pour en isoler la matière colorante.

Dans ce but la couleur est lavée d'abord à l'éther qui dissout les corps gras ; puis à l'alcool pour achever d'enlever les matières résineuses.

Quand l'action de ces dissolvants est épuisée, la matière est mise à sécher.

On fait ensuite l'analyse sur la matière ainsi traitée.

I. — Céruse.

Cette matière colorante est une poudre blanche très lourde formée essentiellement de carbonate de plomb mélangé en proportions variables avec de l'hydrate d'oxyde de plomb et souvent avec de l'acétate de la même base.

Les corps à doser sont :

L'acide carbonique.
L'acide acétique.
Le résidu insoluble dans l'acide azotique.

Réactifs :

Potasse normale.
Chlorure de baryum.
Sulfate de chaux.
Acide azotique.

Acide carbonique. — L'acide carbonique se dose comme dans tous les carbonates. (Voyez *Dosage de l'acide carbonique dans les carbonates*.) On a soin cependant de déplacer l'acide carbonique par l'acide azotique, et non avec de l'acide chlorhydrique comme on le fait habituellement.

Le poids d'acide carbonique trouvé, multiplié par 6,045, donne la quantité correspondante de carbonate de plomb.

Il est évident que si la céruse était mélangée à des matières étrangères contenant de l'acide carbonique (telles que de la craie), le dosage n'offrirait aucun intérêt.

Acide acétique. — On cherche d'abord la présence de cet acide en arrosant un peu de céruse avec de l'acide sulfurique et quelques gouttes d'alcool ; on perçoit alors l'odeur caractéristique de l'éther acétique.

Si l'on veut déterminer ensuite la quantité d'acide acétique, on opère comme il suit :

On pèse 100 grammes de céruse, on les introduit dans un ballon muni : 1° d'un tube à entonnoir qui plonge jusqu'au fond ; 2° d'un tube communiquant avec un réfrigérant.

On verse par petites portions de l'acide sulfurique étendu ; lorsque l'acide carbonique s'est dégagé, on fait bouillir pendant longtemps.

Le liquide distillé contient tout l'acide acétique, l'acide sulfurique ne peut passer à la distillation à cause de son point d'ébullition élevé ; il faut néanmoins prendre garde qu'il ne soit entraîné par projection.

S'il se trouvait de l'acide sulfurique dans le liquide distillé (ce qu'il est aisé de reconnaître par le chlorure de baryum), le liquide distillé serait soumis à une nouvelle distillation.

Dans le liquide distillé contenant l'acide acétique, on

dose celui-ci à l'aide de la potasse normale en se servant du tournesol comme indicateur.

1 centimètre cube de potasse normale = $0^{gr},060$ d'acide acétique = $0^{gr},162$ d'acétate de plomb.

Résidu insoluble dans l'acide azotique. — Si la céruse traitée par l'acide azotique étendu laisse un résidu, on le recueille sur un filtre taré, on lave à l'eau contenant de l'acide sulfurique, puis à l'alcool ; on sèche à 100° et on pèse.

Ce résidu peut être constitué par du sulfate de plomb, du sulfate de chaux ou du sulfate de baryte.

Si c'est du sulfate de plomb, on peut le reconnaître en chauffant une partie du résidu avec un mélange de poudre de charbon et de carbonate de soude. On obtient un globule de plomb métallique.

On fait bouillir une portion du résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, on filtre et on étend d'eau. La liqueur filtrée est additionnée de chlorure de baryum ; s'il se produit un précipité blanc, c'est l'indice du sulfate de chaux.

Une troisième partie du résidu insoluble est chauffée dans un creuset de porcelaine avec de la poudre de charbon ; on laisse refroidir, on arrose avec de l'eau chlorhydrique et on filtre.

On verse une solution de sulfate de chaux dans la liqueur filtrée qui précipite en blanc s'il y avait du sulfate de baryte dans le résidu.

II. — Minium.

Le minium est une poudre rouge, lourde, constituée par un mélange de péroxyde et de protoxyde de plomb.

Comme impuretés on y rencontre quelquefois de la

poudre de brique, de l'oxyde de fer et du carbonate de chaux.

Les corps à doser sont :

Le plomb total.
Le résidu insoluble dans l'acide azotique.
Le fer.
La chaux.
Le péroxyde de plomb.

Réactifs :

Acide azotique.	Ammoniaque.
Alcool.	Oxalate d'ammoniaque.

Plomb total et résidu insoluble. — On fait bouillir le minium avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau dans lequel on a mis une petite quantité d'alcool (sans cette précaution on ne pourrait dissoudre le peroxyde de plomb).

S'il reste un résidu blanc, on le recueille sur un filtre taré et on lave complètement.

La liqueur filtrée est additionnée d'acide sulfurique, puis évaporée presque à sec au bain de sable jusqu'à apparition de vapeurs blanches sulfuriques de manière à chasser tout l'acide azotique ; on étend d'eau et on recueille sur un filtre de sulfate de plomb resté insoluble, on lave à l'eau contenant de l'acide sulfurique. La liqueur filtrée est mise de côté, on fait passer un peu d'alcool sur le filtre pour déplacer l'eau sulfurique et on met sécher.

Le sulfate de plomb ainsi recueilli est calciné. (Voyez *Sels de plomb.*)

Fer. — A la liqueur séparée du plomb par l'acide sulfurique on ajoute de l'ammoniaque et on porte à l'ébullition, l'oxyde de fer est recueilli pour être pesé ainsi qu'il a été prescrit. (Voyez *Sels de fer.*)

Chaux. — Dans le liquide ammoniacal provenant de l'opération précédente on verse de l'oxalate d'ammoniaque et on laisse déposer vingt-quatre heures après agitation.

L'oxalate de chaux précipité sera recueilli et dosé par la méthode ordinaire. (Voyez *Sels de chaux.*)

Péroxyde de plomb. — On fait bouillir 1 gramme de la poudre de minium avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau (sans addition d'alcool). Il reste une poudre brune insoluble qui est du péroxyde de plomb mélangé avec le résidu insoluble dont il est question plus haut.

Cette poudre brune est recueillie sur un filtre taré et lavée complètement ; il est commode de laver d'abord par décantation en versant plusieurs fois sur le filtre le liquide clair obtenu en agitant, puis laissant déposer; on achève en réunissant le précipité sur le filtre.

On sèche et on pèse après refroidissement.

Du poids obtenu on retranche le poids du résidu insoluble dans l'acide azotique contenu dans 1 gramme de minium. On a ainsi le poids du péroxyde de plomb.

III. — Jaunes de chrome.

Les composés désignés sous le nom de jaune de chrome, orangé de chrome, rouge de chrome sont des chromates de plomb contenant des quantités variables d'acide chromique.

Les corps à doser sont :

Le résidu insoluble dans l'acide azotique.	Le plomb.
	Le chrome.

Réactifs :

Acide chlorhydrique.	Alcool.
Acide sulfurique.	Ammoniaque.

On attaque 1 à 2 grammes de matière par l'acide chlorhydrique concentré et vers la fin de l'opération on ajoute un peu d'alcool. Dans ces conditions il se produit une réaction très vive, il se forme du chlorure de plomb tandis que l'acide chromique passe à l'état de chlorure de chrome avec dégagement de chlore. Ce chlorure de chrome colore la liqueur en vert.

Quand la réaction paraît terminée, on chasse par évaporation la majeure partie de l'acide chlorhydrique, puis on étend d'une grande quantité d'eau bouillante.

Résidu insoluble. — S'il reste un résidu insoluble, il est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'eau bouillante, séché, puis pesé.

Ce résidu peut contenir du sulfate de plomb, du sulfate de chaux et du sulfate de baryte; on pourra l'examiner par les moyens employés à l'analyse de la céruse.

Plomb. — A la liqueur séparée par filtration du résidu insoluble on ajoute un excès d'acide sulfurique, on évapore au bain de sable de manière à chasser tout l'acide chlorhydrique, sans cependant aller à sec; on étend d'eau, on recueille sur un filtre le sulfate de plomb formé qui sera lavé à l'eau acidulée par l'acide sulfurique. A la fin on fait passer un peu d'alcool étendu sur le filtre pour déplacer l'eau sulfurique et on met sécher.

Le précipité est ensuite calciné. (Voyez *Sels de plomb.*)

Chrome. — Dans la liqueur sulfurique filtrée séparée du plomb, on dose le chrome à l'état d'oxyde par les procédés connus. (Voyez *Sels de chrome.*)

Il est clair que le chrome doit être exprimé à l'état d'acide chromique puisqu'il existe à cet état dans la matière colorante.

Le poids trouvé d'oxyde de chrome Cr^2O^3 multiplié par 1,314 donne le résultat calculé en anhydride chromique CrO^3.

IV. — Vermillon.

C'est du sulfure de mercure d'un beau rouge, on lui donne aussi le nom de cinabre.

On le trouve dans le commerce sous formes de masses à structure cristalline, rarement impures et sous forme de poudre ; dans ce dernier cas il contient souvent des substances étrangères.

Les corps à doser sont :

Le résidu fixe.
Le chlorhydrate d'ammoniaque.

Réactifs :

Solution concentrée de soude.	Acide sulfurique normal.
Magnésie calcinée.	Chaux sodée.
Potasse normale.	Bicarbonate de soude.

Résidu fixe. — On chauffe au rouge environ 5 grammes de matière dans un creuset de porcelaine taré. On pèse après refroidissement.

Le sulfure de mercure est volatilisé et les impuretés fixes restent dans le creuset.

Ces impuretés sont généralement de l'oxyde de fer, de la poudre de brique, du chromate de plomb ou du minium.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Il est souvent employé pour falsifier le sulfure de mercure ; on s'assure de sa présence en chauffant un peu de la matière dans un petit tube avec une solution de soude ; s'il ne se dégage pas d'ammoniaque, il est inutile de faire le dosage.

Dans le cas contraire la matière est introduite dans un ballon avec de la magnésie calcinée, on distille ensuite à l'aide de l'appareil de Schlœsing. (Voyez *Dosage de l'ammoniaque.*)

L'opération se conduit absolument comme un dosage d'ammoniaque.

La quantité d'ammoniaque trouvée doit être calculée en chlorhydrate d'ammoniaque. 1 centimètre cube de potasse normale = 0,0535 de chlorhydrate d'ammoniaque.

Remarque. — Si on voulait doser le mercure, le plus simple serait d'adopter la méthode à la chaux sodée employée pour doser le mercure dans les minerais de ce métal. (Voyez *Minerais de mercure.*)

V. — Bleus de Prusse et de Turnbull.

L'analyse de ces matières colorantes peut se diviser en deux parties, la détermination de la matière colorante et la recherche des impuretés.

DÉTERMINATION DE LA MATIÈRE COLORANTE

Réactifs :

Lessive de soude.

Solution titrée de permanganate de potasse à $1^{gr},2$ par litre.

Le bleu de Prusse s'obtient en versant une solution de ferrocyanure dans un excès d'un sel de peroxyde de fer.

Le bleu de Turnbull est obtenu par double décomposition du ferricyanure de potassium avec un sel de protoxyde de fer.

Quel que soit le mode de préparation de ces produits, ils se dédoublent par l'addition d'un excès de potasse en

hydrate ferrique, hydrate ferreux et ferrocyanure de potassium ; en séparant l'hydrate de fer par filtration on peut doser à l'aide du permanganate le ferrocyanure de potassium contenu dans la solution; de la quantité trouvée de ferrocyanure on déduit la teneur en matière colorante.

On emploie dans ce but une solution de permanganate de potasse obtenue en dissolvant $1^{gr},2$ de ce sel dans un litre d'eau.

$51^{cc},6$ de cette liqueur oxydent le ferrocyanure contenu dans un gramme de bleu de Prusse pur; s'il s'agit d'un bleu de Turnbull également pur, il faudra employer seulement $48^{cc},8$ pour produire l'oxydation.

Soit à faire l'essai d'un bleu de Prusse commercial :

On pèse 4 grammes de matière, on broie dans un mortier avec un peu d'eau ; on verse dans un ballon de 200 centimètres cubes, contenant une solution assez concentrée de soude caustique; le mortier est lavé avec une solution de soude, on réunit ce liquide de lavage à celui contenu dans le ballon.

On fait bouillir quelques instants ; si la liqueur n'était pas alcaline, on ferait bouillir une seconde fois après une nouvelle addition de soude.

Après refroidissement on complète à 200 centimètres cubes ; on agite vivement le ballon pour rendre le liquide homogène et on jette sur un filtre.

Sur 50 centimètres cubes correspondant à 1 gramme de bleu, fortement acidifiés par l'acide sulfurique, on titre avec la solution de permanganate (1) jusqu'à coloration rose persistante.

Supposons qu'il ait fallu $41^{cc},3$ de permanganate.

(1) Il se produit quelquefois au commencement du titrage un trouble jaunâtre, dû à une combinaison insoluble de cyanure de fer et de manganèse ; en continuant à ajouter le permanganate, ce composé se redissout parce que le fer passe à l'état de péroxyde.

La teneur en bleu de Prusse pur s'obtient facilement par le calcul ci-dessous :

$$\frac{41,3 \times 100}{51,6} = 80$$

Le bleu à essayer contient donc 80 p. 100 de bleu de Prusse pur.

Un calcul analogue indique rapidement la pureté d'un bleu de Turnbull.

RECHERCHE DES IMPURETÉS

Les substances étrangères que l'on peut rencontrer sont : de l'alumine, de l'oxyde de zinc, de la craie, du sulfate de chaux et du sulfate de baryte.

Réactifs :

Solution de soude.	Acide acétique.
Chlorhydrate d'ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.

La manière la plus facile pour découvrir ces substances et en déterminer la quantité consiste à opérer comme il suit :

On chauffe la matière colorante avec de l'acide sulfurique concentré ; dans ces conditions les bases restent combinées à l'acide sulfurique tandis que tout le cyanogène disparaît à l'état [1] de combinaisons volatiles.

On chasse la plus grande partie de l'acide sulfurique, puis on étend d'eau ; s'il reste un résidu insoluble, il peut être formé par du sulfate de baryte ou du sulfate de chaux ; on filtre pour essayer ce résidu comme il est indiqué à l'analyse de la céruse.

Dans la liqueur filtrée on ajoute un excès de soude caustique, on filtre pour séparer l'hydrate de fer ; une

(1) Il faut opérer sous une cheminée, les vapeurs qui se dégagent étant très toxiques.

partie de la liqueur filtrée, additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, donnant un précipité blanc floconneux indique la présence de l'alumine.

Dans une autre partie de la liqueur, acidifiée par l'acide acétique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; il se forme un précipité blanc si du zinc a été ajouté à la matière colorante.

VI. — Outremer.

La valeur de l'outremer réside surtout dans son pouvoir colorant. Les outremers qui paraissent les plus foncés ne sont pas les plus riches, le pouvoir colorant dépend en grande partie du degré de finesse de la poudre.

Pour procéder à la détermination du pouvoir colorant de l'outremer on mélange intimement une quantité pesée de matière colorante avec un corps blanc réduit en poudre (craie ou sulfate de baryte).

On commence par former une échelle en mélangeant des quantités de 2 grammes du corps blanc choisi avec $0^{gr},5$, $0^{gr},3$, $0^{gr},1$ d'outremer de qualité supérieure.

Si l'on veut faire l'essai d'un outremer, on incorpore $0^{gr},5$ de matière à essayer à 2 grammes du même corps blanc ayant servi à établir l'échelle.

Par comparaison on arrive à obtenir la richesse de nuance par rapport à l'outremer type employé à la construction de l'échelle.

CHAUX, CIMENT ET PLATRE

Chaux.

ANALYSE DE LA PIERRE CALCAIRE

Suivant les besoins auxquels devra satisfaire la chaux obtenue au moyen de la pierre calcaire, on devra y

rechercher la présence d'un nombre d'impuretés plus ou moins grand, en tenant compte des propriétés utiles ou nuisibles que ces impuretés pourront communiquer au produit fabriqué. Dans certains cas, pour la sucrerie par exemple, on devra surtout tenir compte de la richesse du calcaire en carbonate de chaux pur ; dans d'autres, fabrication des mortiers, des ciments, la richesse en magnésie, en silicates d'alumine et de fer, devra être connue du chimiste qui pourra alors tirer de cette connaissance des conclusions toujours très importantes. Nous allons, dans tous les cas, traiter le problème le plus général.

Corps à doser :

Eau hygroscopique.	Fer.
Eau de constitution.	Alumine.
Matières organiques.	Chaux.
Acide carbonique.	Magnésie.
Silice.	Soufre.

La résolution du problème général permettra d'attaquer facilement l'étude de tous les cas particuliers qui pourront se présenter.

Réactifs :

Carbonate de soude solide.
Carbonate de potasse solide.
Acide chlorhydrique.
Ammoniaque.
Oxalate d'ammoniaque.
Phosphate de soude.
Acide azotique fumant et pur.
Chlorure de baryum.

Eau. — On pèse 5 grammes de l'échantillon réduit en poudre fine dans une capsule de platine et on les maintient à l'étuve à 110-120° jusqu'à poids constant. La

différence entre le poids initial et final indique la quantité d'eau hygroscopique.

L'eau de constitution peut être déterminée en calcinant le résidu de l'opération précédente dans un tube traversé par un courant d'air sec; on reçoit la vapeur d'eau dégagée dans un tube en U, à chlorure de calcium, qu'on pèse avant et après l'opération. La différence de poids donne l'eau de constitution.

Matières organiques. — Un poids connu de la pierre calcaire est calciné au rouge vif dans le four à moufle. On note la perte de poids. Si de cette perte on retranche les poids de l'eau hygroscopique, de l'eau de constitution, de l'acide carbonique déterminé ci-après, on aura le poids des matières organiques.

Dosage de l'acide carbonique. — On dosera l'acide carbonique par perte de poids, ainsi qu'il est indiqué au chapitre spécial, en faisant usage de l'appareil indiqué à ce chapitre ou d'un autre au choix de l'opérateur.

Dosage de la silice. — On opérera comme il est indiqué au dosage des silicates sur une quantité variant de 2 à 5 grammes. On pèsera la silice et on mettra de côté la liqueur filtrée.

Dosage de l'alumine et du fer. — On dosera l'alumine et le fer sur une portion de la liqueur filtrée comme il est indiqué à l'analyse des silicates.

Chaux et magnésie. — Pour ces deux dosages on se reportera également à l'analyse des silicates. On dosera d'abord la chaux par précipitation à l'oxalate d'ammoniaque ; puis on dosera la magnésie dans la liqueur filtrée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Soufre. — Pour avoir le soufre total (soufre et acide sulfurique) on dessèche la substance à 110-120°, on la place dans un ballon de verre avec de l'acide azotique fumant et on chauffe jusqu'à ce que l'attaque soit complète ; on décante ensuite dans une capsule de porcelaine, on évapore à sec, on insolubilise la silice ; on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum. On pèse le sulfate de baryte comme il est indiqué au dosage des sulfates, on a ainsi le soufre total.

Pour doser l'acide sulfurique préexistant on traite la matière par l'acide chlorhydrique étendu dans une capsule de porcelaine, on évapore à sec, on reprend par l'eau acidulée, on filtre, et on dose l'acide sulfurique comme précédemment par le chlorure de baryum. On pèse le sulfate de baryte, on peut ainsi calculer l'acide sulfurique libre.

La différence entre la pesée correspondant au soufre total et cette dernière permet de calculer la teneur en soufre.

Analyse de la chaux fabriquée. — Cette analyse se fera comme celle de la pierre calcaire ; mais il sera inutile de faire les dosages d'eau, de matières organiques, d'acide carbonique et de soufre, produits qui auront été éliminés par la calcination.

Ciment.

Dans le cas de l'analyse des matières propres à fabriquer le ciment, on pourra déterminer directement la teneur en argile, en opérant comme il sera dit plus loin à l'analyse des terres par la méthode de Schlœsing.

Dans le produit fabriqué il sera inutile encore de doser l'eau, les matières organiques, l'acide carbonique et le soufre.

Essai d'hydraulicité. — Dans les cas où les produits à analyser seront destinés à la construction, on pourra toujours avoir une valeur approximative du produit fabriqué, chaux ou ciment, en se livrant à un essai d'hydraulicité. On opérera de la façon suivante : après avoir éteint le produit à essayer avec la plus petite quantité d'eau possible, on le pétrit de manière à lui donner la consistance d'une pâte forte. Quand le mélange est refroidi on forme avec cette pâte une boule d'environ 5 centimètres de diamètre que l'on jette dans une éprouvette à pied et que l'on tasse en frappant le fond de cette éprouvette dans la main jusqu'à ce que la surface supérieure de la pâte soit devenue sensiblement plane. On recouvre alors d'une quantité d'eau pure s'élevant environ au tiers de la profondeur du vase. Si la chaux est moyennement hydraulique, elle fera prise au plus tard huit ou dix jours après l'immersion et devra être assez dure pour supporter sans dépression sensible une aiguille limée carrément, chargée de 300 grammes par millimètre carré. Si la chaux est éminemment hydraulique, la prise aura lieu du deuxième au sixième jour.

On voit que l'hydraulicité est en raison inverse du temps nécessaire pour faire prise. Mais ce temps dépend en partie de la consistance primitive de la pâte et de la quantité d'eau qui a servi à la faire par conséquent : aussi dans les expériences comparatives il faudra toujours avoir soin de faire les pâtes à essayer en partant de quantités d'eau équivalentes.

Plâtre.

ANALYSE DE LA PIERRE A PLATRE

Corps à doser :

Eau de combinaison.
Sulfate de chaux.

Réactif nécessaire :

Chlorure de baryum.

Dosage de l'eau de combinaison. — On place 10 grammes de l'échantillon dans une capsule de platine et on calcine au rouge dans le four à moufle jusqu'à poids constant.

On laisse refroidir et on pèse : la différence de poids indique la quantité d'eau combinée.

Sulfate de chaux. — On fait bouillir à plusieurs reprises le produit à essayer avec de l'eau distillée, on décante chaque fois l'eau sur un filtre ; le sulfate de chaux se dissout et les impuretés restent sur le filtre. On les pèse après dessiccation ; la différence entre ce poids et le poids de la matière primitive donne le poids de sulfate de chaux ; on peut d'ailleurs le doser par précipitation de la liqueur filtrée par le chlorure de baryum.

Plâtre fabriqué. — La rapidité du durcissement du plâtre délayé avec l'eau donne les indications les meilleures sur sa valeur industrielle.

POTASSIUM, SODIUM ET AMMONIUM

Essai d'une potasse, d'une soude et de l'ammoniaque caustiques. — Ce dosage se fera au moyen d'un simple titrage alcalimétrique avec la solution normale ou décinormale d'acide sulfurique et la teinture de tournesol comme indicateur.

Pour la potasse et la soude caustiques, on pèsera 5 grammes du produit à essayer, on les dissoudra dans l'eau distillée et l'on fera 100 centimètres cubes de solution ; on en prendra ensuite 50 centimètres cubes dans lesquels on versera à l'aide d'une burette la solution titrée jusqu'à virage au rouge du tournesol. Le nombre de ce

Proportions des mélanges propres à fabriquer les matériaux hydrauliques.

	CHAUX HYDRAULIQUES				CIMENTS			POUZZOLANES	
	Ordinaire.	Moyenne.	Très hydraulique.	Limite.	1re limite.	Ordinaire.	2e limite.	1re limite.	Qualité ordinaire.
Carbonate de calcium. .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Argile.	20.00	12,5	25,00	30,00	37,00	56,25	156,50	525,00	49,00
Produits :									
Chaux pure	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Argile.	36,00	22,00	44,00	53,00	65,00	100,00	273,00	900,00	100,00

timètres cubes nécessaires sera multiplié par 0,056 pour la potasse, par 0,040 pour la soude, et le résultat obtenu sera rapporté à 100.

Pour l'ammoniaque, on opérera exactement de la même

Densités des solutions alcalines (1).

P. 100	AzH^3	KHO	NaHO	P. 100	KHO	NaHO
1	0,9959	1,009	1,012	36	1,361	1,395
2	0,9915	1,017	1,024	37	1,374	1,405
3	0,9873	1,025	1,035	38	1,387	1,415
4	0,9831	1,033	1,046	39	1,400	1,426
5	0,9790	1,041	1,058	40	1,412	1,437
6	0,9740	1,049	1,070	41	1,425	1,447
7	0,9709	1,058	1,081	42	1,438	1,457
8	0,9670	1,065	1,092	43	1,450	1,468
9	0,9631	1,074	1,103	44	1,462	1,478
10	0,9593	1,083	1,115	45	1,475	1,488
11	0,9556	1,092	1,126	46	1,488	1,499
12	0,9520	1,101	1,137	47	1,499	1,509
13	0,9484	1,110	1,148	48	1,511	1,519
14	0,9449	1,119	1,159	49	1,525	1,529
15	0,9414	1,128	1,170	50	1,539	1,540
16	0,9380	1,137	1,181	51	1,552	1,550
17	0,9347	1,146	1,192	52	1,565	1,560
18	0,9314	1,155	1,202	53	1,578	1,570
19	0,9283	1,166	1,213	54	1,590	1,580
20	0,9251	1,177	1,225	55	1,604	1,591
21	0,9221	1,188	1,236	56	1,618	1,601
22	0,9191	1,198	1,247	57	1,630	1,611
23	0,9162	1,209	1,258	58	1,642	1,622
24	0,9133	1,220	1,269	59	1,655	1,633
25	0,9106	1,230	1,279	60	1,667	1,643
26	0,9078	1,241	1,290	61	1,681	1,654
27	0,9052	1,252	1,300	62	1,695	1,664
28	0,9026	1,264	1,310	63	1,705	1,674
29	1,9001	1,276	1,321	64	1,718	1,684
30	0,8976	1,288	1,332	65	1,729	1,695
31	1,8953	1,300	1,343	66	1,740	1,705
32	0,8929	1,311	1,353	67	1,754	1,715
33	0,8907	1,324	1,363	68	1,768	1,726
34	0,8885	1,336	1,374	69	1,780	1,737
35	0,8864	1,349	1,384	70	1,790	1,748

(1) Pour avoir les oxydes anhydres, multiplier le poids de KHO par 0,8393 et celui de NaHO par 0,775.

façon en prélevant sur la liqueur un volume connu. Le résultat sera multiplié par 0,017 et rapporté 100.

Lorsqu'on aura affaire à des lessives alcalines pures de potasse, de soude ou d'ammoniaque, il suffira de prendre la densité du liquide, et la table ci-dessus donnera la quantité pour cent de KOH, NaOH ou AzH^3 contenu dans le produit.

Essai des carbonates de soude et de potasse. — Lorsqu'on aura à titrer des carbonates de soude et de potasse dans des produits ne renfermant pas de soude ou de potasse caustique on en dissoudra un poids connu dans l'eau distillée et on titrera avec l'acide sulfurique normal comme il a été indiqué à la préparation de cette dernière solution. On emploiera le méthylorange comme indicateur. Si on emploie la teinture de tournesol on aura soin de faire le titrage à l'ébullition. Le chiffre indiquant le volume de liqueur versée sera multiplié par 0,069 pour le carbonate de potasse, par 0,053 pour le carbonate de soude. On rapportera ensuite à 100.

Essai des sels ammoniacaux. — Le dosage des sels ammoniacaux est basé sur la mise en liberté de l'ammoniaque combiné au moyen d'une lessive alcaline et sur le titrage ultérieur du liquide ammoniacal recueilli.

On opère de la façon suivante : on dissout 1 à 2 grammes du produit, suivant la pureté, dans un ballon et on y ajoute une certaine quantité d'une lessive de potasse ou de soude caustique à 60 p. 100 (1). On adapte le ballon soit sur le refrigérant de Schlœsing (fig. 54), soit sur un réfrigérant ordinaire. On distille jusqu'à ce qu'une goutte du liquide condensé soit reconnue neutre

(1) Dans le cas où les sels ammoniacaux à doser sont accompagnés de matières organiques, on remplace les solutions de soude ou de potasse par de la magnésie qu'on ajoute en léger excès.

au papier de tournesol. On titre alors au moyen de l'a
sulfurique normal. Le résultat trouvé est multiplié

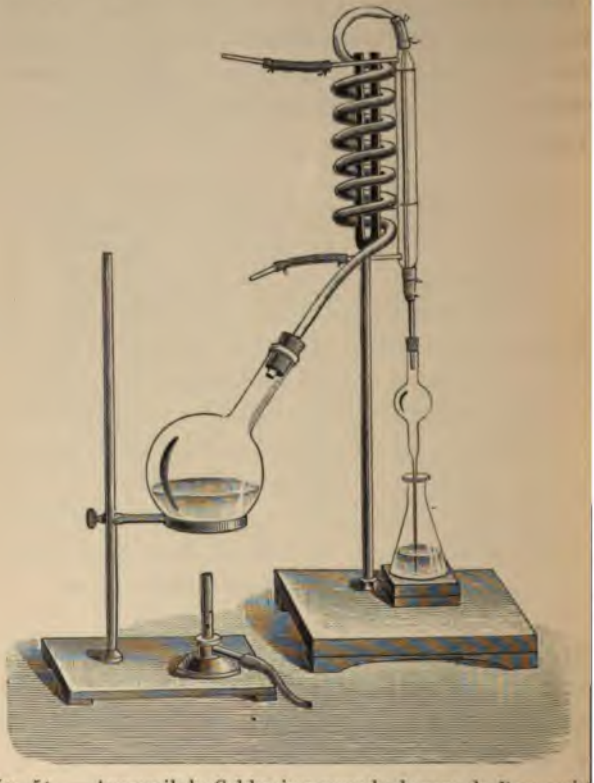


Fig. 54. — Appareil de Schlœsing pour le dosage de l'ammonia

0,017 donne la quantité d'AzH^3. Ce chiffre multiplié

3,358	donne le sulfate d'ammoniaque pur et sec.
3,088	donne le chlorhydrate —
4,176	donne l'azotate —

On évalue les impuretés totales par différence.

Il sera bon de s'assurer à l'avance, par une distill
préalable, que les lessives alcalines employées ne
gent pas d'ammoniaque.

Analyse d'une soude brute du commerce. — Les soudes brutes du commerce proviennent généralement de deux sources principales : l'une est la soude très blanche et très pure du procédé à l'ammoniaque, l'autre est la soude de l'ancien procédé Leblanc contenant beaucoup plus d'impuretés que la première.

Corps à doser :

Insoluble.	Sulfure de sodium.
Alcalinité totale et carbonate.	Chlorure de sodium.
	Soude caustique.
Hyposulfite de soude.	Sulfate de soude.

Réactifs :

Acide sulfurique normal.
Solution décinormale d'iode.
Solution de chlorure de baryum.
Liqueur décinormale d'argent.
Solution de chromate de potasse.
Acide acétique pur.
Solution de sulfate de zinc pur.

Dosage de l'insoluble. — On pèse 53 grammes de la soude à essayer, on les laisse en contact pendant quelque temps avec de l'eau chaude, puis on filtre sur un filtre taré ; on lave le résidu resté sur le filtre avec de l'eau chaude ; le filtre est ensuite séché et pesé. On a par différence le poids des matières insolubles.

Les eaux de lavage sont réunies à la liqueur filtrée primitivement et après refroidissement on complète à un litre.

Dosage de l'alcalinité totale. — On prélèvera 100 centimètres cubes du liquide ainsi préparé, on l'additionnera de quelques gouttes de diméthylorange ou de teinture de tournesol, et on déterminera l'alcalinité totale

au moyen de l'acide sulfurique normal. Ce chiffre nous servira tout à l'heure pour la détermination du carbonate de soude réel.

Dosage de l'hyposulfite de soude. — On prélève 50 centimètres cubes de la solution, on étend d'eau et on neutralise exactement par l'acide acétique. On ajoute alors une dissolution de sulfate de zinc pur tant qu'il se produit un précipité de sulfure de zinc. On filtre, on lave et le liquide obtenu est titré au moyen de la liqueur d'iode et l'empois d'amidon comme nous l'avons indiqué au dosage de l'iode du commerce. On multiplie le chiffre obtenu par 0,0248 et on rapporte à 100.

Dosage du sulfure de sodium. — Ce titrage se fait encore au moyen de la liqueur décinormale d'iode en dosant totalement l'hyposulfite et le sulfure de sodium et retranchant de ce chiffre total la quantité d'hyposulfite trouvée précédemment. On prélève encore 50 centimètres cubes de la liqueur, on les étend d'eau, on neutralise exactement par l'acide acétique, on ajoute de l'empois d'amidon et on titre. On retranche du volume ainsi trouvé le volume de solution iodée correspondant à l'hyposulfite, on multiplie le résultat par 0,0039 et on rapporte à 100.

Dosage du chlorure de sodium. — On prélève 20 centimètres cubes de la dissolution, on les sature exactement par le volume calculé d'acide sulfurique normal, on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré. On titre ensuite avec la solution décime d'argent et le chromate de potasse comme il est indiqué au dosage volumétrique des chlorures. Le volume trouvé est multiplié par 0,00585 et rapporté à 100.

Dosage de la soude caustique. — On précipite 100 centimètres cubes de la liqueur par le chlorure de baryum, on complète le liquide à 500 centimètres cubes, on laisse déposer le précipité de carbonate de baryte formé ; on prélève sur la liqueur claire 250 centimètres cubes qu'on titre au moyen de l'acide sulfurique normal. Chaque centimètre cube de cet acide correspond à 0,040 de NaOH. On rapporte ensuite à 100.

Dosage du sulfate de soude. — On prélève 100 centimètres cubes de la solution, on les acidifie complètement par l'acide chlorhydrique, on précipite ensuite à la manière ordinaire par le chlorure de baryum. On pèse le sulfate de baryte. Chaque gramme de sulfate de baryte correspond à 0,6094 de sulfate de soude.

Interprétation des résultats. — Titre alcalimétrique de Descroizilles. — Titre pondéral ou degré Gay-Lussac. — Du chiffre indiquant le dosage de l'alcalinité totale on retranchera le nombre de centimètres cubes correspondant à la saturation des sulfures et hyposulfites, de la soude caustique libre ; on aura ainsi par différence la quantité d'acide sulfurique saturée par le carbonate de soude. Chaque centimètre cube d'acide correspond à 0,053 de carbonate de soude.

On interprète cependant ce résultat de différentes façons :

1° On appelle degré alcalimétrique de Descroizilles la quantité d'acide sulfurique monohydraté (SO^4H^2) saturée par 100 parties de la substance essayée.

2° On appelle titre pondéral ou degré Gay-Lussac la quantité de soude anhydre contenue dans 100 parties du produit soumis à l'analyse ; — 1 centimètre cube de l'acide sulfurique normal employé correspond à 0,031 de soude anhydre.

Pour connaître le degré alcalimétrique correspondant au carbonate de soude, on tiendra compte que

1 gr. de soude caustique (NaOH) = 25 cc. acide sulfurique normal.
1 hyposulfite de soude ($S^2O^3Na^2$) = 12, 65 —
1 sulfure de sodium (Na^2S) = 25, 6 —

Il sera facile ensuite de calculer le degré Descroizilles ou le degré Gay-Lussac. — La table suivante donne la correspondance de ces degrés divers, l'un d'eux étant calculé. Le degré anglais correspond à la quantité pour cent d'oxyde de sodium (Na^2O) calculé sur l'ancien équivalent ou demi-poids moléculaire égal à 32. — Ces degrés divers peuvent être également appliqués à l'analyse des soudes caustiques.

Table donnant la correspondance des divers degrés alcalimétriques des soudes du commerce.

Oxyde sodique Na^2O p. 100.	Carbonate sodique CO^3Na^2 p. 100.	Degrés anglais ou Na^2O p. 100 (anc. équivalent).	Degrés français d'après Décroizilles.	Oxyde sodique Na^2O p. 100.	Carbonate sodique CO^3Na^2 p. 100.	Degrés anglais ou Na^2O p. 100 (anc. équivalent).	Degrés français d'après Décroizilles.
30,0	51,29	30,39	47,42	50,0	85,48	50,66	79,03
30,5	52,14	30,90	48,21	50,5	86,34	51,16	79,82
31,0	53,00	31,41	49,00	51,0	87,19	51,67	80,61
31,5	53,85	31,91	49,79	51,5	88,05	52,18	81,40
32,0	54,71	32,42	50,58	52,0	88,90	52,68	82,19
32,5	55,56	32,92	51,37	52,5	89,76	53,19	82,98
33,0	56,42	33,43	52,16	53,0	90,61	53,70	83,77
33,5	57,27	33,94	52,95	53,5	91,47	54,20	84,56
34,0	58,13	34,44	53,74	54,0	92,32	54,71	85,35
34,5	58,98	34,95	54,53	54,5	93,18	55,22	86,14
35,0	59,84	35,46	55,32	55,0	94,03	55,72	86,93
35,5	60,69	35,96	56,11	55,5	94,89	56,23	87,72
36,0	61,55	36,47	56,90	56,0	95,74	56,74	88,52
36,5	62,40	36,98	57,69	56,5	96,60	57,24	89,31
37,0	63,26	37,48	58,48	57,0	97,45	57,75	90,10
37,5	64,11	37,99	59,27	57,5	98,31	58,26	90,89
38,0	69,97	38,50	60,06	58,0	99,16	58,76	91,68
38,5	65,82	39,00	60,85	58,5	100,02	59,27	92,47
39,0	66,68	39,51	61,64	59,0	100,87	59,77	93,26

Oxyde sodique Na^2O p. 100.	Carbonate sodique CO^2Na^2 p. 100.	Degrés anglais ou Na^2O p. 100 (anc. équivalent).	Degrés français d'après Descroizilles.	Oxyde sodique Na^2O p. 100.	Carbonate sodique CO^2Na^2 p. 100.	Degrés anglais ou Na^2O p. 100 (anc. équivalent).	Degrés français d'après Descroizilles.
39,5	67,53	40,02	62,43	59,5	101,73	60,28	94,05
40,0	68,39	40,52	63,22	60,0	102,58	60,79	94,84
40,5	69,24	41,03	64,01	60,5	103,44	61,30	95,63
41,0	70,10	41,54	64,81	61,0	104,30	61,80	96,42
41,5	70,95	42,04	65,60	61,5	105,15	62,31	97,21
42,0	71,81	42,55	66,39	62,0	106,01	62,82	98,00
42,5	72,66	43,06	67,18	62,5	106,86	63,32	98,79
43,0	73,52	43,57	67,97	63,0	107,72	63,83	99,58
43,5	74,37	44,07	68,76	63,5	108,57	64,33	100,37
44,0	75,23	44,58	69,55	64,0	109,43	64,84	101,16
44,5	76,08	45,08	70,34	64,5	110,28	65,35	101,95
45,0	76,95	45,59	71,13	65,0	111,14	65,85	102,74
45,5	77,80	46,10	71,92	65,5	111,99	66,36	103,53
46,0	78,66	46,60	72,71	66,0	112,85	66,87	104,32
46,5	79,51	47,11	73,50	66,5	113,70	67,37	105,11
47,0	80,37	47,62	74,29	67,0	114,56	67,88	105,90
47,5	81,22	48,12	75,08	67,5	115,41	68,39	106,69
48,0	82,07	48,63	75,87	68,0	116,27	68,89	107,48
48,5	82,93	49,14	76,66	68,5	117,12	69,40	108,27
49,0	83,78	49,64	77,45	69,0	117,98	69,91	109,06
49,5	84,64	50,15	78,44	69,5	118,83	70,41	109,85
70,0	119,69	70,92	110,64	74,0	126,52	74,97	116,97
70,5	120,53	71,43	111,43	74,5	127,37	75,48	117,76
71,0	121,39	71,93	112,23	75,0	128,23	75,99	118,55
71,5	122,24	72,44	113,02	75,5	129,08	76,49	119,34
72,0	123,10	72,95	113,81	76,0	129,94	77,00	120,13
72,5	123,95	73,45	114,60	76,5	130,79	77,51	120,92
73,0	124,81	73,96	115,39	77,0	131,65	78,01	121,71
73,5	125,66	74,47	116,18	77,5	132,50	78,52	122,50

Détermination du titre alcalimétrique des soudes et potasses, d'après Gay-Lussac et Descroizilles. — L'analyse industrielle des soudes et potasses du commerce ne demande pas toujours d'être aussi rigoureuse que nous l'avons indiqué précédemment ; les transactions se font le plus souvent soit au degré Descroizilles, soit au titre pondéral, définis l'un et l'autre précédemment.

Liqueur et méthode de Descroizilles. — On prépare la liqueur de Descroizilles en pesant 100 grammes d'acide sulfurique pur marquant 66° à l'aréomètre Baumé et en les étendant ensuite à un litre.

Pour faire l'essai d'une potasse, on pèse 10 grammes de l'échantillon, on les dissout de façon à faire un volume de 200 centimètres cubes et on titre sur 100 centimètres cubes à la manière ordinaire. Soit N le nombre de centimètres cubes nécessaire, 2N sera le degré alcalimétrique de Descroizilles.

En multipliant ce degré par 0,959 on aura la quantité de potasse anhydre (K^2O) renfermée dans 100 de la potasse essayée.

On opérera de même pour la soude, 2N sera encore le titre alcalimétrique ; en le multipliant par 0,6326 on aura la quantité de soude anhydre (Na^2O) renfermée dans 100 du produit.

Ces calculs sont d'ailleurs tout faits dans les tables ci-jointes.

Liqueur et méthode de Gay-Lussac. — Pour obtenir la liqueur de Gay-Lussac, on pèse 100 grammes d'acide sulfurique pur (SO^4H^2) et on les étend à 1 litre.

Pour faire l'essai d'une potasse, on en pèse 48 grammes qu'on dissout de manière à faire 500 centimètres cubes. — On fait l'essai sur 50 centimètres cubes correspondant à 4 gr. 8. — Si N est le nombre de centimètres cubes d'acide nécessaire, 2N est encore le titre pondéral.

On opère de même pour la soude en pesant seulement 31 gr. 63 du produit à essayer. — 2N indique encore le titre pondéral.

Potasse. — Conversion des titres alcalimétrique et pondéral.

TITRE PONDÉRAL EN ALCALIMÉTRIQUE

Pondéral.	Alcalimétrique.	Pondéral.	Alcalimétrique.	Pondéral.	Alcalimétrique.
1	1,04	9	9,36	45	46,81
2	2,08	10	10,40	50	52,01
3	3,12	15	15,60	55	57,21
4	4,16	20	20,80	60	62,41
5	5,21	25	26	65	67,61
6	6,24	30	31,20	70	72,81
7	7,28	35	36,41	75	78,01
8	8,32	40	41,61	80	83,21

ALCALIMÉTRIQUE EN PONDÉRAL

Alcalimétrique.	Pondéral.	Alcalimétrique.	Pondéral.	Alcalimétrique.	Pondéral.
1	0,96	9	8,65	45	43,26
2	1,92	10	9,61	50	48,07
3	2,88	15	14,42	55	52,88
4	3,85	20	19,23	60	57,68
5	4,81	25	24,03	65	62,49
6	5,77	30	28,84	70	67,30
7	6,73	35	33,65	75	72,10
8	7,69	40	38,46	80	76,94

ANALYSE DU CHLORURE DE SODIUM

Corps à doser :

Eau.
Matières insolubles.
Chlore.
Acide sulfurique.
Calcium.
Magnésium.
Sodium.

Réactifs :

Solution décinormale d'argent.
— de chlorure de baryum pur.

Solution d'oxalate d'ammoniaque.
— phosphate de soude pur.
— chromate neutre de potasse.
Acide sulfurique pur.
Ammoniaque pure.

Dosage de l'eau. — On prend 5 grammes de sel réduit en poudre fine, on les place dans un creuset de platine taré et on les chauffe, sans atteindre le rouge sombre, pendant quelque temps. On laisse refroidir et on pèse. La perte de poids indique la quantité d'eau contenue dans les 5 grammes du produit à essayer. On rapporte à 100.

Matières insolubles. — On dissout 10 grammes de l'échantillon pulvérisé et on filtre la liqueur ; on lave le résidu resté sur le filtre et on réunit les eaux de lavage à la liqueur primitive, on complète à 500 centimètres cubes. Cette liqueur est mise de côté pour les dosages ultérieurs.

Le filtre est ensuite séché, puis calciné et pesé pour avoir le poids des matières non dissoutes.

Dosage du chlore. — On prélève 50 centimètres cubes de la liqueur préparée précédemment, on y ajoute quelques gouttes de chromate de potasse et on titre avec la solution décinormale d'argent, ainsi qu'il est indiqué au *Dosage volumétrique du chlore*.

Dosage de l'acide sulfurique. — Dans 100 ou 150 centimètres cubes de la dissolution, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. On pèse le sulfate de baryte.

Dosage du calcium. — Sur 100 ou 150 centimètres cubes de liqueur on dose la chaux par précipitation à l'état

d'oxalate ainsi qu'il est indiqué au dosage des sels de calcium. La liqueur séparée de la chaux sert au dosage de la magnésie.

Dosage de la magnésie. — Dans la liqueur séparée de la chaux on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On calcine et on pèse le pyrophosphate suivant la méthode indiquée au dosage de sels de magnésium. On multiplie le poids trouvé par 0,3602 pour avoir la magnésie.

Dosage du sodium. — On évapore à sec 50 centimètres cubes de la liqueur et on les chauffe dans le creuset de platine avec 1 centimètre cube d'acide sulfurique. On termine le dosage à l'état de sulfate de soude ainsi qu'il est prescrit au chapitre relatif au sodium. On obtient ainsi les poids des sulfates de chaux, de magnésium et de sodium. Si on transforme les quantités de chaux et de magnésie trouvées précédemment en sulfates, on aura le sulfate de sodium par différence. On pourra ensuite facilement calculer le sodium total.

ANALYSE DU SULFATE DE SOUDE BRUT

Cette analyse sera conduite de la même façon que l'analyse du chlorure de sodium. On dosera les produits suivants :

Matières insolubles ;
Acide sulfurique libre ;
Chlorure de sodium ;
Peroxyde de fer ;
Sulfate de soude (acide sulfurique total).

Les matières insolubles, le chlore, l'acide sulfurique total seront dosés à la manière ordinaire. L'acide sulfurique libre sera dosé au moyen de la liqueur normale

de soude ou de potasse. Le fer sera dosé par le permanganate. (Voy. *Dosage du fer.*) On aura ainsi tous les éléments nécessaires pour calculer la pureté du produit essayé.

ANALYSE DES CENDRES DES VÉGÉTAUX

L'analyse des cendres des végétaux et des débris animaux peut être faite à bien des points de vue : nous allons traiter ici la question dans son application la plus générale, on en déduira facilement l'étude des cas particuliers.

Corps à doser :

Silice.	Acide sulfurique.
Acide carbonique.	Fer.
Alcalinité dans la partie soluble.	Calcium.
	Magnésium.
Chlore.	Potassium.
Acide phosphorique.	Sodium.

Réactifs :

Acide chlorhydrique pur.
Solution d'acide sulfurique normal.
— d'azotate d'argent.
— de chlorure du magnésium pur.
— de chlorure de baryum pur.
— titrée de permanganate de potasse
— d'ammoniaque pure.
— d'oxalate d'ammoniaque pur.
— de phosphate d'ammoniaque pur.
— de chlorure de platine.
— d'acide citrique.
Acide azotique pur.
Acide sulfurique pur.
Acide acétique pur à 8°.

Dosage de la silice. — On prend 1 à 2 grammes de cendres, on les met dans une petite fiole avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu d'eau et on chauffe légèrement jusqu'à ce que l'attaque soit complète ; on transvase dans une capsule et on évapore à sec à 100° ; on maintient quelque temps la capsule à 105-110° et on reprend par l'acide azotique étendu d'eau. On porte à l'ébullition et on filtre, on lave complètement le résidu à l'eau bouillante. La liqueur filtrée est conservée pour le dosage de l'acide phosphorique.

Le filtre est mis à sécher, incinéré et calciné. On pèse et on obtient par différence le poids de la silice.

Dosage de l'acide carbonique. — On pèse 0,5 à 1 gramme des cendres et on les place dans l'appareil indiqué pour le dosage de l'acide carbonique dans les calcaires. On opère exactement comme il est indiqué à ce chapitre. On obtient l'acide carbonique par différence de poids.

Dosage de l'alcalinité dans la partie soluble. — On épuisera un poids connu des cendres par l'eau bouillante et on amènera les eaux de lavage à un volume connu. On dosera l'alcalinité totale à l'aide de l'acide sulfurique normal et la teinture de tournesol, ainsi qu'on l'a déjà indiqué. On pourra d'ailleurs, dans certains cas particuliers, effectuer sur la partie soluble tous les dosages qu'on a décrits au chapitre de l'*Analyse des soudes et des potasses du commerce.*

Dosage du chlore. — On traite à froid 1 gramme de cendres par 5 centimètres cubes d'acide azotique étendu dans 20 centimètres cubes d'eau. On abandonne quelque temps en agitant ; puis on filtre et on lave. On réunit les eaux de lavage à la liqueur et on précipite le chlore par

redissoudre tout le précipité formé qui peut
phosphate ammoniaco-magnésien dû à la prése
magnésie soluble. On ajoute du chlorure de ma
de l'ammoniaque et on abandonne jusqu'au lende
phosphate ammoniaco-magnésien obtenu sera al
et pesé comme il est indiqué au *Dosage des ph*

Si les cendres sont peu riches en acide phosp
on opèrera sur 2 grammes et on fera la détermi
l'acide phosphorique en opérant avec la solutio
dique comme il est indiqué au *Dosage des ph*

Dosage de l'acide sulfurlque. — On se sert p
opération de la liqueur obtenue après dosage d
carbonique. On la filtre, on lave le résidu et o
les eaux de lavage à la liqueur filtrée. On ac
d'acide azotique, on porte à l'ébullition et on
par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryt
est filtré, séché et pesé, comme il est indiqué au
des sels de baryum.

Dosage du fer. — On attaque 5 grammes de
par l'acide chlorhydrique. Ces cendres devront
faitement exemptes de matières organiques. O
par le zinc jusqu'à décoloration complète. Il
nécessaire de filtrer la liqueur. On transvase

Dosage du calcium. — On attaque 4 grammes de cendres ainsi qu'il est indiqué plus haut au *Dosage de la silice*. On fait 200 centimètres cubes de liqueur, on prélève 100 centimètres cubes et on y verse un léger excès d'ammoniaque, puis 10 centimètres cubes d'acide acétique. On précipite ensuite par l'oxalate d'ammoniaque. On laisse en repos quelques heures et on filtre. Le précipité d'oxalate de chaux est lavé avec de l'eau acidulée d'acide acétique. Il est ensuite pesé comme il est indiqué à l'*Analyse des sels de chaux*.

Dosage de la magnésie. — Dans les 100 centimètres cubes restant de la liqueur précédente, on ajoute de l'ammoniaque, puis de l'acide citrique, puis du phosphate de soude. On agite et on abandonne jusqu'au lendemain. On pèse le phosphate ammoniaco-magnésien obtenu en prenant les précautions d'usage et on peut ainsi calculer la magnésie.

Dosage du potassium et du sodium. — Suivant la richesse des cendres en potasse, on opèrera sur une quantité variant de 2 à 10 grammes du produit. On lave ces cendres complètement à l'eau bouillante. On précipite la liqueur par un excès d'eau de baryte et l'excès de baryte par le carbonate d'ammoniaque. On filtre et on lave. On évapore la liqueur à sec et on chauffe au bain de sable vers 125-130°. On reprend par l'eau, on filtre si cela est nécessaire, on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec ; on reprend par l'eau et on précipite la potasse dans la liqueur par le chlorure de platine, ainsi qu'il est indiqué au *Dosage des sels de potasse*.

Dans la liqueur séparée du chloroplatinate de potasse, on précipite le platine en excès par l'hydrogène sulfuré, et dans la liqueur filtrée et bouillie on dose le sodium à

l'état de sulfate comme il est prescrit au *Dosage des sels de sodium*.

PRÉPARATION DES CENDRES POUR L'ANALYSE

La préparation des cendres, surtout celles des végétaux, n'est pas toujours chose facile et il arrive souvent qu'on rencontre des difficultés à brûler complètement le charbon provenant de la décomposition des matières organiques.

Dans le cas où ce charbon ne gêne pas, il suffira d'en déterminer une fois pour toutes la proportion en pesant, avant et après calcination au four à moufle, le résidu insoluble dans l'acide azotique.

Dans le cas où on aura intérêt à avoir des cendres blanches, on opèrera de la façon suivante : la matière sera incinérée, à aussi basse température que possible, de façon à ne pas volatiliser une partie des chlorures, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un résidu ne contenant plus, en fait de matière organique, que du charbon. On laissera alors refroidir la capsule de platine dans laquelle on aura opéré et on lavera, à plusieurs reprises, par décantation le résidu obtenu avec de l'eau bouillante. Les eaux de lavage seront évaporées à sec.

Le résidu, débarrassé des matières minérales fusibles et volatiles, sera facilement transformé en cendres blanches par calcination.

On pourra soit faire à part l'analyse des cendres solubles et insolubles, soit mélanger les deux résidus ainsi obtenus séparément avant de les soumettre aux dosages qu'on veut effectuer.

Dans certains, lorsqu'on brûlera peu de matière et que la totalité des cendres servira à doser un produit spécial, acide phosphorique, potasse, chlore, etc., on pourra, si on a affaire à des cendres très fusibles, arroser ces cendres

charbonneuses avec une solution étendue de nitrate de chaux pur, évaporer à sec, et calciner ensuite : on a alors très rapidement un produit très blanc pour servir à l'analyse.

ANALYSE DES ENGRAIS MINÉRAUX

Les engrais chimiques jouent maintenant un rôle capital en agriculture, leur valeur est établie suivant la richesse en éléments fertilisants : il est donc important de pouvoir vérifier cette richesse par le contrôle de l'analyse chimique. Nous allons faire connaître les méthodes généralement employées à ce sujet pour l'étude des phosphates naturels, des superphosphates, des scories de déphosphoration, des sels de potasse et des sels ammoniacaux, du nitrate de soude, etc.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Nous allons étudier d'abord les deux méthodes générales de précipitation de l'acide phosphorique à l'état de combinaison insoluble : nous appliquerons ensuite ces méthodes à l'analyse des engrais phosphatés.

Première Méthode.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR PRÉCIPITATION PAR LES SELS DE MAGNÉSIE

Réactifs :

Ammoniaque pure :
Solution de chlorure de magnésium pur à 10 p. 100.
Solution d'acide citrique pur à 25 p. 100.

Supposons qu'on ait à doser l'acide phosphorique dans un phosphate soluble. On en pèse environ 1 gramme qu'on dissout dans l'eau distillée. A la liqueur on ajoute assez d'ammoniaque pour la rendre alcaline, puis 15

à 20 centimètres cubes de la solution de chlorure de magnésium à 10 p. 100 : on agite, avec un agitateur muni à son extrémité d'un tube de caoutchouc, sans frotter les parois du vase dans lequel on opère, jusqu'à ce qu'on aperçoive le trouble caractéristique de la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien. On abandonne alors au repos pendant douze heures au moins.

Au bout de ce temps, on filtre et on lave à l'eau distillée contenant un tiers de son volume d'ammoniaque pure à 22° B. Il ne faut pas prolonger trop longtemps ce lavage, 30 à 40 centimètres cubes suffisent. On met alors le filtre à sécher.

Lorsqu'il est sec, on détache le précipité du filtre, on brûle le filtre dans un creuset de platine taré, on y ajoute ensuite le précipité et on calcine au rouge pendant dix minutes. On laisse refroidir et on pèse.

Quelquefois le précipité calciné reste noir par suite de la présence d'un peu de charbon : on l'arrose alors avec quelques gouttes d'acide azotique et on calcine à nouveau avant de peser.

Le poids du pyrophosphate de magnésie obtenu, multiplié par 0,639, donne l'anhydride phosphorique P^2O^5 contenu ; multiplié par 2,18, ce poids donne encore l'acide phosphorique calculé à l'état de phosphate tribasique de chaux (phosphate tricalcique).

Deuxième Méthode.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR PRÉCIPITATION PAR LE MOLYBDATE D'AMMONIAQUE

Réactifs :

Dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque.
Mélange magnésien.
Dissolution azotique d'azotate d'ammoniaque.
Ammoniaque pure.

Préparation de la dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque. — On pèse 50 grammes de molybdate d'ammoniaque en poudre et on les dissout à chaud dans 660 centimètres cubes d'eau distillée ; on laisse refroidir cette solution et on la verse dans 340 centimètres cubes d'acide azotique marquant 25° B. Il ne faut pas faire l'inverse, c'est-à-dire verser l'acide dans le molybdate.

Préparation du mélange magnésien. — On pèse 50 gr. de carbonate de magnésie pur et 100 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque et on les dissout dans 120 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionné de 500 centimètres cubes d'eau. Après dissolution on ajoute 100 centimètres cubes d'ammoniaque à 22° B. et on complète au volume de un litre.

Préparation de la dissolution azotique d'azotate d'ammoniaque. — On pèse 15 grammes d'azotate d'ammoniaque, 10 grammes d'acide azotique à 25° B. et 10 grammes de la dissolution nitro-molybdique ; on mélange le tout et on ajoute assez d'eau distillée pour faire 100 centimètres cubes.

On peut remplacer cette dissolution par la suivante :

100 grammes de dissolution molybdique.
20 — d'acide azotique à 25° B.
80 centimètres cubes d'eau distillée.

Précipitation et dosage. — On place dans un vase de Bohême une quantité de phosphate dissous pouvant contenir au plus 0,2 d'anhydride phosphorique et on y verse 50 centimètres cubes de la liqueur nitro-molybdique par chaque décigramme d'anhydride phosphorique soupçonné. On maintient alors, au bain de sable, la liqueur entre 60-70° pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, on prélève un peu de liquide clair et on examine s'il précipite encore par la liqueur molybdique. Si la

précipitation n'est pas complète on ajoute de nouveau une quantité convenable de réactif et on chauffe ensuite. Lorsque la précipitation est terminée, on filtre et on lave par décantation avec la liqueur azotique d'azotate d'ammoniaque ; on a soin de ne pas verser le précipité sur le filtre.

Le lavage terminé, on dissout le précipité resté dans le vase par de l'eau contenant 30 p. 100 d'ammoniaque ; on lave d'autre part le filtre avec la même dissolution et on réunit le tout. Il faut s'arranger pour que le volume de la dissolution du phosphomolybdate n'excède pas 100 centimètres cubes.

On ajoute à cette liqueur 10 centimètres cubes du mélange magnésien, par chaque décigramme d'anhydride phosphorique soupçonné, on a alors un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. On termine le dosage comme il est indiqué à la méthode précédente.

ANALYSE D'UN PHOSPHATE NATUREL

Corps à doser :

Acide phosphorique.
Chaux totale.
Fer et alumine.
Acide carbonique.
Magnésie.

Réactifs :

Acide chlorhydrique pur.
Dissolution de chlorure de magnésium à 10 p. 100.
Dissolution d'acide citrique à 25 p. 100.
Ammoniaque pure.
Carbonate de soude.
Oxalate et carbonate d'ammoniaque.
Acide acétique.
Chlorure ferrique.
Solution acétique d'acétate de soude.

Dosage de l'acide phosphorique. — Sur l'échantillon finement pulvérisé on prélève 1 gramme de produit qu'on

place dans une petite fiole à fond plat de 200 centimètres cubes de capacité avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 20 centimètres cubes d'eau. On chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure environ ; on verse ensuite le liquide dans une capsule, on lave la fiole à plusieurs reprises, on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée et on évapore à sec ; on chauffe ensuite au bain de sable à 110-115° pour insolubiliser la silice. On reprend par 20 centimètres cubes d'eau additionnés de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on chauffe et on filtre. On lave le résidu resté sur le filtre à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, de façon à ne pas dépasser un volume total de 50 à 60 centimètres cubes.

La liqueur est additionnée d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se produise un précipité ; on ajoute alors assez de la dissolution d'acide citrique à 25 p. 100 pour redissoudre le précipité formé ; on ajoute de nouveau de l'ammoniaque. Si cette nouvelle addition produit encore un trouble, il faudra ajouter de l'acide citrique jusqu'à ce qu'il ait disparu. Lorsque l'ammoniaque ne produit plus de précipité, on en ajoute encore 15 centimètres cubes ; puis 15 centimètres cubes de la solution de chlorure de magnésium à 10 p. 100. On agite et on termine le dosage du phosphate ammoniaco-magnésien précipité comme il est indiqué précédemment au chapitre de l'*Acide phosphorique des phosphates solubles dans l'eau*.

Si le phosphate contient de la magnésie, il arrive, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque, qu'il se forme de suite un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien que l'acide citrique ne redissout pas. Il n'y a pas lieu de s'en préoccuper : on ajoute la dissolution magnésienne qui donne un nouveau précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qui vient s'ajouter à celui déjà formé.

Dosage de l'acide carbonique. — On dose l'acide car

bonique par perte de poids. On pèse 5 grammes de l'échantillon et on l'introduit dans l'appareil décrit pour le dosage des calcaires. On opère exactement comme il est indiqué dans ce cas.

Dosage de la chaux totale. — On pèse 1 gramme du phosphate et on le dissout dans l'acide chlorhydrique avec toutes les précautions indiquées pour le dosage de l'acide phosphorique.

La liqueur obtenue, le fer étant peroxydé par le chlorate de potasse, sera neutralisée par le carbonate de soude et l'acide phosphorique ; le fer et l'alumine seront séparés, par addition de perchlorure de fer, de la solution acétique d'acétate de soude, ébullition de la liqueur, en se conformant exactement aux indications données à l'analyse qualitative à l'article : *Séparation de l'acide phosphorique des métaux du troisième groupe.*

Dans la liqueur filtrée on dosera la chaux soit par l'oxalate d'ammoniaque, soit par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité sera transformé en sulfate avant la pesée. (Voir *Dosage des sels de chaux.*)

On pourra également doser la chaux dans la liqueur filtrée, séparée du fer et de l'alumine.

Dosage de la magnésie. — On rencontre quelquefois de la magnésie, en petite quantité dans les phosphates ; dans ces conditions il est toujours important de la doser. On reconnaîtra la présence de la magnésie, lorsque, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut au Dosage de l'acide phosphorique, l'addition d'acide citrique laissera la liqueur légèrement troublée par un précipité cristallin.

Pour doser la magnésie, on opèrera sur la dissolution du phosphate, ainsi qu'il est prescrit précédemment ; on ajoutera de l'ammoniaque, de l'acide citrique, mais on n'ajoutera pas de chlorure de magnésium. On abandon-

nera au repos, on filtrera, on calcinera et on pèsera le pyrophosphate de magnésie obtenu. Ce poids multiplié par 0,36036 donnera la magnésie (MgO).

Dosage du fer et de l'alumine. — On les dose généralement ensemble, parce que, dans le cas où le phosphate doit servir à la fabrication des superphosphates, ces deux éléments ont les mêmes inconvénients.

Ce dosage se fait sur la liqueur filtrée séparée du précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Cette liqueur est évaporée à sec dans une capsule de platine et calcinée pour détruire les sels ammoniacaux et la matière organique. On facilite, s'il est nécessaire, la destruction de la matière organique par l'addition de quelques fragments d'azotate d'ammoniaque. On dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, on peroxyde le fer avec un fragment de chlorate de potasse : on précipite par l'ammoniaque, on filtre, on lave, on sèche le précipité, on le calcine et on le pèse. On a ainsi le poids du fer et de l'alumine.

Dans la liqueur filtrée on peut doser la chaux.

ANALYSE DES SUPERPHOSPHATES

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SOUS SES TROIS ÉTATS

Corps à doser :

Acide phosphorique total.
Acide phosphorique soluble dans l'eau.
Acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque ou rétrogradé.

Réactifs :

Acide chlorhydrique pur.
Ammoniaque pure.
Chlorure de magnésium à 10 p. 100.
Acide citrique à 25 p. 100.
Solution de citrate d'ammoniaque.

Dosage de l'acide phosphorique total. — On traite un gramme du superphosphate échantillonné par l'acide chlorhydrique comme s'il s'agissait d'un phosphate naturel et on dose l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie, ainsi qu'il est indiqué précédemment.

Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau. — On prend 2 gr., 5 de superphosphate, on les met dans un petit mortier de verre ou de porcelaine, et on les triture à plusieurs reprises avec une petite quantité d'eau distillée ; on décante à chaque fois la liqueur claire sur un petit filtre sans plis. Finalement, après la sixième trituration, on jette toute la masse sur le filtre, on lave complètement le mortier, et on continue les lavages du résidu, par petites affusions d'eau jusqu'à ce qu'on ait obtenu, dans une carafe jaugée, un volume de 250 centimètres cubes.

On prélève alors 200 centimètres cubes de la solution, soit 2 grammes de superphosphate, et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, par les procédés ordinaires.

On met de côté le filtre et son résidu pour servir au dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque. — *Préparation de la solution de citrate d'ammoniaque.* — Dans un grand vase à précipité, on verse 500 centimètres cubes d'ammoniaque pure à 22° ; on y dissout ensuite 400 grammes d'acide citrique. La masse s'échauffe. — On laisse refroidir ; on verse la liqueur dans la carafe jaugée de un litre et on complète jusqu'au trait marqué avec de l'ammoniaque.

Pour doser l'acide phosphorique soluble dans le citrate, on prend le filtre contenant le résidu de l'opéra-

tion précédente et on le met dans le fond d'une fiole jaugée de 250 centimètres cubes ; on le recouvre de 100 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque et on délaie le filtre à l'aide d'un agitateur ; on lave l'agitateur avec un peu de la liqueur de citrate et on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures.

Au bout de ce temps, on complète à 250 centimètres cubes avec de l'eau distillée, on rend homogène par agitation, on filtre et on recueille 200 centimètres cubes de liqueur correspondant à 2 grammes de superphosphate.

On précipite ces 200 centimètres cubes par la liqueur magnésienne comme il a déjà été indiqué.

L'acide phosphorique soluble dans le citrate est connu sous le nom d'acide phosphorique rétrogradé : il correspond, d'après M. Joulie, à la formation du phosphate bicalcique.

L'acide phosphorique soluble à l'eau correspond soit à l'acide phosphorique libre, soit à du phosphate monocalcique.

La différence entre la quantité d'acide phosphorique total et la somme des quantités d'acide phosphorique soluble à l'eau et au citrate donne la quantité d'acide phosphorique, dit moins assimilable par les végétaux, existant à l'état de phosphate tricalcique.

ANALYSE DES SCORIES DE DÉPHOSPHORATION

Corps à doser :

Acide phosphorique.

Réactifs :

Acide chlorhydrique pur.
Acide azotique d°
Solution nitro-molybdique.
Mélange magnésien.

On porphyrise le plus finement possible, au mortier d'Abich d'abord, d'agate ensuite, une portion de l'échantillon des scories à essayer et on en pèse 1 gramme. On met la poudre dans une petite fiole à fond plat avec de l'acide chlorhydrique concentré. On fait bouillir et on maintient l'ébullition pendant quelque temps ; on verse la liqueur dans une capsule de porcelaine, on évapore à sec et on chauffe au bain de sable pour insolubiliser la silice.

On reprend par l'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition pendant quelques minutes et on filtre. On lave le résidu et on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée. On évapore la liqueur obtenue, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique et on fait bouillir jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes.

On précipite, à 60-70°, la solution ainsi obtenue par la dissolution nitro-molybdique en prenant les précautions indiquées. On sépare par le filtre le précipité de phospho-molybdate obtenu, on le dissout dans l'ammoniaque et on précipite par le mélange magnésien.

On se reportera, pour faire ce dosage, aux indications données à la deuxième méthode de dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates solubles.

On peut aussi précipiter directement la liqueur obtenue après séparation de la silice à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; mais à cause des grandes quantités de fer, de chaux, etc., qui accompagnent l'acide phosphorique, nous pensons qu'il est préférable de séparer d'abord l'acide phosphorique pour avoir des résultats plus exacts.

ENGRAIS MINÉRAUX SIMPLES A BASE DE POTASSE

Chlorure de potassium et sulfate de potasse.

Corps à doser :

Potassium.

Réactifs :

Eau de baryte.
Acide carbonique.
Chlorure de platine.
Formiate de soude.
Potasse caustique.

Le dosage de la potasse s'effectue après avoir ramené la base à l'état de chlorure de potassium. Pour cela, on pèsera 10 grammes de l'échantillon et on les dissoudra de façon à faire 100 centimètres cubes de dissolution. On prélèvera 10 centimètres cubes de la liqueur correspondant à 1 gramme de produit et on y ajoutera de l'eau de baryte en excès. Dans le cas du chlorure de potassium, il faudra très peu d'eau de baryte, l'acide sulfurique (sulfate de potasse) n'existant dans ce cas qu'à l'état d'impureté. Dans le cas du sulfate de potasse, au contraire, il faudra en ajouter beaucoup plus, de façon à transformer tout l'acide sulfurique en sulfate de baryte.

On précipite ensuite l'excès de baryte par l'acide carbonique, on fait bouillir pendant quelques instants, on filtre et on lave.

Dans la liqueur filtrée, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique, on évapore à un petit volume et on précipite la potasse par le chlorure de platine. On termine le dosage en réduisant le chloroplatinate par le formiate de soude et pesant le platine précipité obtenu ainsi qu'il est prescrit au *Dosage des sels de potassium*.

ENGRAIS MINÉRAUX SIMPLES RENFERMANT DE L'AZOTE AMMONIACAL ET DE L'AZOTE NITRIQUE

Sels ammoniacaux.

Corps à doser :

Ammoniaque.

Réactifs nécessaires :

Solution de soude caustique à 60 p. 100.
Solution normale d'acide sulfurique.

On rencontre généralement comme engrais minéral ammoniacal le sulfate d'ammoniaque ; l'ammoniaque étant ici l'élément fertilisant, c'est ce corps qu'il est important de doser. On opère pour cela, comme il est indiqué précédemment au *Dosage des sels ammoniacaux* en distillant, dans d'appareil Schlœsing, la dissolution titrée du sel avec de la magnésie calcinée et titrant l'ammoniaque recueilli par une solution normale ou décinormale d'acide sulfurique.

Dosage de l'azote nitrique

ANALYSE DU NITRATE DE SOUDE

Corps à doser :

Bioxyde d'azote dégagé.

Réactifs :

Solution titrée de nitrate de soude pur.
Acide chlorhydrique.
Dissolution de chlorure ferreux.

Ce procédé, dû à M. Schlœsing, est basé sur l'action qu'exercent les nitrates sur le chlorure ferreux en présence de l'acide chlorhydrique : il se forme, dans ces conditions, du chlorure ferrique, un chlorure alcalin et il se dégage une quantité de bioxyde d'azote proportionnelle à la quantité d'azotate pur contenue dans le produit soumis à la réaction. L'opération revient donc à mesurer le volume de bioxyde d'azote dégagé.

Ce dosage s'effectue au moyen de l'appareil que représente la figure ci-contre (fig. 55).

On prépare d'abord une solution titrée de nitrate de

soude pur, contenant 66 grammes de sel par litre et telle que 5 centimètres cubes dégagent environ 100 centimètres cubes de bioxyde d'azote à 17° et à 760 millimètres.

D'autre part, on pèse 200 grammes de pointes de Paris, on les met dans un ballon avec 100 centimètres cubes

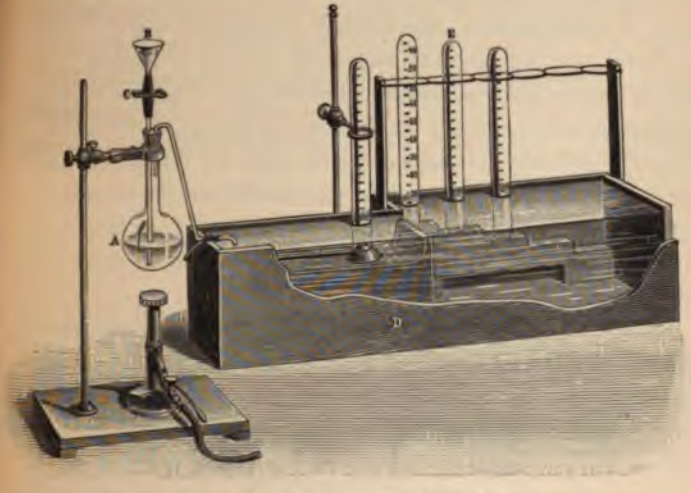


Fig. 55. — Appareil pour le dosage des nitrates.

d'eau et on chauffe en ajoutant peu à peu assez d'acide chlorhydrique pour dissoudre le tout. On laisse refroidir à l'abri de l'air et on complète à un litre cette dissolution de chlorure ferreux.

Le ballon de l'appareil Schlœsing est un ballon A de 150 centimètres cubes environ de capacité. Il porte un bouchon à deux trous : dans un des trous passe un tube à extrémité inférieure capillaire plongeant presque au fond du ballon, l'extrémité supérieure étant reliée, au moyen d'un caoutchouc fermé hermétiquement par une pince C, à un petit entonnoir B.

L'autre trou du bouchon est traversé par un tube à

dégagement trois fois recourbé, la partie plongeant da la cuve à eau ayant au moins 20 centimètres de lo gueur. Lorsqu'on a un grand nombre de dosages à fa en même temps, on fait usage de la cuve spéciale rep sentée dans la figure, cuve dans laquelle on fait circu un courant d'eau continu.

On commence d'abord à faire une première opérati avec 5 centimètres cubes de la solution de nitrate p

Pour cela, on place dans le ballon 40 centimètres cu de la solution de protochlorure de fer. On ferme l'ap reil et par l'entonnoir on fait couler 40 centimètres cu d'acide chlorhydrique en ayant soin de fermer la pi de façon à laisser un peu d'acide au-dessus du caoutch et de ne pas laisser ainsi de l'air s'emprisonner dan tube capillaire : le tube par conséquent doit être pl de liquide du haut en bas.

On porte alors, au moyen d'un bec à couronne liquide à l'ébullition et on maintient cette ébullition r lière pendant 5 ou 6 minutes jusqu'à ce que, tout l'air ballon étant expulsé, il ne se dégage plus que de la vap d'eau qui se condense au contact de l'eau froide. On verse alors, sur un têt à gaz placé à l'extrémité du tu dégagement, une cloche graduée de 100 centimètres cu

A l'aide d'une pipette jaugée, on verse dans l tonnoir 5 centimètres cubes de la solution de nit de soude titrée ; on ouvre ensuite légèrement la pinc on fait couler doucement la solution de nitrate. On fe la pince, comme précédemment, avant que toute la s tion contenue dans l'entonnoir soit écoulée. On v ensuite, en lavant tout le pourtour, 5 centimètres cu d'acide chlorhydrique dans l'entonnoir. On ouvre la p et fait couler l'acide dans le ballon avec les précaut déjà indiquées : on renouvelle ce lavage trois fois, maintenant, bien entendu, une ébullition constante le ballon.

Cette ébullition provoque le dégagement du bioxyde d'azote qui va se loger dans la cloche graduée : lorsque le volume du gaz n'augmente plus, l'ébullition étant maintenue, on enlève la cloche avec précaution, et en la tenant avec une pince, on l'enfonce dans la cuve de façon à amener le niveau de l'eau de celle-ci au niveau de l'eau dans la cloche. On note alors le nombre de centimètres cubes occupé par le gaz. Soit V ce volume.

On opère exactement de la même façon avec 5 centimètres cubes de la solution du nitrate à essayer : cette solution est faite en dissolvant 6 gr. 6 du produit à essayer dans 100 centimètres cubes d'eau distillée. On mesure le volume V′ du bioxyde d'azote dégagé. Le rapport $\frac{V'}{V} \times 100$ donnera la quantité de nitrate de soude pur contenu dans le produit soumis à l'essai.

On peut faire à la suite les uns des autres cinq ou six essais sans remplacer le liquide du ballon : mais il faut maintenir celui-ci à son volume primitif, en remplaçant, au moyen de l'entonnoir, le liquide qui disparaît par l'ébullition ; au besoin, on ajouterait de l'acide chlorhydrique pour ramener au volume voulu.

Dosage de l'azote nitrique dans le nitrate de potasse. — On opère exactement de la même façon, mais on prépare la solution de nitrate pur avec 80 grammes d'azotate de potasse, et on dissout, pour l'essai, 8 grammes du nitrate à essayer dans 100 centimètres cubes d'eau distillée. Le rapport $\frac{V'}{V} \times 100$ indique encore la quantité de nitrate pur contenu dans le produit.

RÉGÉNÉRATION DE L'ARGENT, DU PLATINE ET DU MOLYBDATE D'AMMONIAQUE DE LEURS RÉSIDUS

Résidus d'argent. — Voici la méthode que nous employons généralement pour régénérer l'argent de ses

résidus, méthode qui permet d'utiliser, en même temps, les résidus ammoniacaux.

On verse les résidus, filtres, précipité, excès de sel d'argent, dans une terrine en porcelaine et on ajoute un excès d'acide chlorhydrique qui a pour but de précipiter à l'état de chlorure tout l'argent resté dissous. On ajoute encore de l'acide chlorhydrique, puis quelques lames de zinc. Il se dégage de l'hydrogène et dans ces conditions le chlorure d'argent précipité est ramené à l'état d'argent métallique. On ajoute assez de zinc pour que cette action soit complète et assez d'acide chlorhydrique pour dissoudre le zinc en excès.

La réaction étant terminée, on filtre et on lave le résidu à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur de lavage ne précipite plus par l'azotate d'argent. On met alors le filtre à sécher et on le calcine jusqu'à ce que les matières organiques soient entièrement brûlées.

La poudre obtenue est recueillie soigneusement, pesée, et mélangée avec la moitié de son poids de borax en poudre. Le mélange est introduit dans un creuset et maintenu au rouge pendant une demi-heure dans un fourneau à charbon. On sort alors le creuset, on le frappe plusieurs fois sur le sol pour rassembler tout l'argent fondu.

On n'a plus qu'à laisser refroidir, à casser ensuite le creuset pour trouver au fond un culot d'argent métallique qu'on pourra transformer en azotate.

Résidus de platine. — On commence d'abord par séparer par le filtre la partie solide de la partie liquide pour traiter chacune d'elles séparément.

Partie solide. — Cette partie reste sur le filtre. On la sèche après lavage et on la calcine dans une capsule de platine jusqu'à disparition de toutes les matières organi-

ques. On détache la poudre gris noirâtre obtenue : c'est un mélange de platine métallique, de chlorure de potassium et d'impuretés. On la place sur un petit filtre sans plis et on la lave complètement à l'eau bouillante pour enlever le chlorure de potassium. On met ensuite le filtre à l'étuve ; nous le reprendrons dans un instant.

Partie liquide. — Le liquide séparé par le filtre est d'abord, par distillation, débarrassé de tout l'alcool qu'il contient ; puis il est mélangé avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque pur et il est évaporé à sec au bain-marie dans une capsule de platine. On calcine alors pour chasser le sel ammoniac en excès et décomposer le chloroplatinate formé. Le noir de platine obtenu à la suite de cette opération est lavé comme précédemment sur un filtre sans plis et mis ensuite à sécher.

On détache alors du filtre les poudres obtenues par le traitement de la partie solide et de la partie liquide, on les réunit dans la capsule de platine, on les lave d'abord à l'acide chlorhydrique faible bouillant, puis à l'acide plus concentré, finalement on ajoute l'acide chlorhydrique pur, et on fait bouillir ; on recommence plusieurs fois cette dernière opération et on termine par un lavage à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'on ait enlevé les dernières traces d'acide.

Le noir de platine ainsi obtenu peut être alors attaqué par l'eau régale et transformé en chlorure de platine.

Résidus de molybdate d'ammoniaque. — On devra recueillir dans des flacons séparés d'une part : les résidus d'acide nitro-molybdique ajouté en excès pour la précipitation et les eaux de lavage ; d'autre part, les liqueurs ammoniacales obtenues après traitement des précipités.

Les liqueurs résiduelles d'acide molybdique seront décantées dans une capsule de porcelaine et évaporées au

bain-marie jusqu'à environ un litre, pour 10 litres de liqueur primitive. A ce moment, tout l'acide molybdique forme une croûte cristalline sur le fond de la capsule. On laisse refroidir : on décante la liqueur surnageante, on lave la croûte cristalline plusieurs fois à l'eau, on réunit cette eau de lavage à la liqueur qui est mise de côté.

On verse alors sur la croûte cristalline qui se trouve dans la capsule le liquide ammoniacal clair du deuxième flacon. On chauffe, il se forme du molybdate d'ammoniaque qui se dissout. On filtre, on évapore au bain-marie et on fait cristalliser.

On sépare l'eau-mère, on lave les cristaux, et on évapore à nouveau, on a ainsi une nouvelle cristallisation de molybdate d'ammoniaque.

La dernière eau-mère est réunie à la liqueur précédemment mise de côté et le tout est précipité par le phosphate de soude. On a ainsi un nouveau précipité jaune qu'on redissout dans l'ammoniaque et qui pourra alors être traité dans une deuxième opération.

SECONDE PARTIE

MATIÈRES ORGANIQUES

CHAPITRE PREMIER

I

ANALYSE ORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE

Nous nous placerons encore, ici, dans le cas le plus général, celui où l'on a à faire l'analyse élémentaire de composés renfermant seulement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Lorsque le chimiste saura pratiquer avec sûreté la combustion de combinaisons semblables, il trouvera, dans les traités plus scientifiques et plus complets, les modifications légères qu'il faut apporter à la méthode générale pour brûler des composés renfermant du soufre, du chlore, etc., et ce sera simple jeu, pour lui, de s'attaquer à de telles analyses.

Nous allons indiquer la méthode générale d'analyse élémentaire telle que nous la pratiquons nous-même, parce que, ainsi employée, elle nous a toujours donné de bons résultats.

Le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans une matière organique est basé sur l'action qu'exerce cette matière sur l'oxyde de cuivre chauffé à la température du rouge naissant : dans ces conditions, le carbone et l'hydrogène de la substance réduisent l'oxyde de cuivre pour donner de l'acide carbonique et de l'eau.

Si donc, partant d'un poids connu de substance, on pèse l'acide carbonique et l'eau formés par la réaction, on pourra facilement calculer la composition centésimale de cette substance en carbone et hydrogène : l'oxygène sera dosé par différence.

Nous allons d'abord décrire les appareils nécessaires à l'analyse organique, nous étudierons ensuite la pratique même de cette opération.

Oxyde de cuivre. — L'oxyde qu'on emploie est de l'oxyde des battitures de cuivre : on le trouve facilement dans le commerce sous le nom d'oxyde de cuivre pour analyses organiques.

On peut d'ailleurs le préparer soi-même en grillant au moufle de la tournure de cuivre et en concassant au mortier l'oxyde obtenu.

Quoi qu'il en soit, qu'on l'ait fabriqué ou même qu'on l'ait acheté, nous conseillons, avant de l'employer, de le placer dans un tube qu'on chauffera au rouge en le faisant traverser par un courant lent d'oxygène, jusqu'à ce que le gaz qui se dégage à l'extrémité du tube rallume facilement une allumette ne présentent plus qu'un point en ignition.

Lorsque l'oxyde est refroidi, on le tamise à travers un tamis du numéro 40 ; on met à part l'oxyde fin qui traverse les mailles du tamis et l'oxyde plus gros qui est resté au-dessus. Ainsi préparé, l'oxyde est prêt à servir à l'analyse.

Tube à eau, tubes à acide carbonique, tube témoin — Nous faisons, pour recueillir l'eau et l'acide carbonique, usage de quatre tubes : un tube à ponce sulfurique, un tube à potasse liquide, un tube à potasse solide et un tube témoin à ponce sulfurique.

Préparation de la pierre ponce sulfurique. — Nous choisissons la pierre ponce en petits fragments de la

grosseur d'un grain de chènevis environ, nous l'humectons d'acide sulfurique et nous la calcinons préalablement au rouge dans un fourneau à charbon. On détruit ainsi les combinaisons fluorées qui s'attaquent lentement et, dégageant l'acide fluorhydrique, causent plus tard des erreurs dans les pesées.

La pierre ponce étant refroidie, on l'imbibe d'acide sulfurique, on la place dans une capsule de porcelaine et on chauffe, en agitant, pour chasser l'excès d'acide sulfurique; il se dégage des vapeurs épaisses; on s'arrête de chauffer lorsque la pierre est encore suffisamment huileuse à sa surface, pour qu'il en reste des fragments attachés à l'agitateur de verre.

On recouvre alors la capsule d'un disque de verre et on laisse refroidir; on met ensuite la pierre ponce dans un flacon bouchant à l'émeri.

Pour qu'elle soit bonne, la pierre ponce ainsi préparée doit attirer assez d'humidité pour que, si on en place quelques fragments dans une soucoupe, le fond de celle-ci soit, au bout de vingt-quatre heures, recouvert d'une notable quantité d'eau.

Fig. 56. — Tube à eau.

Tube à eau. — C'est un tube en U, de 13 à 14 centimètres de longueur et de 10 à 12 millimètres de diamètre intérieur. On le remplit de pierre ponce sulfurique qu'on recouvre d'un petit tampon d'amiante. Une des branches porte un tube à boule, l'autre un tube

simple à dégagement (fig. 56). Ces tubes sont fixés dans des bouchons de liège ; on passe les extrémités libres des bouchons taillées en cône à la cire à cacheter en ayant soin de bien recouvrir tous les joints.

Fig. 57. — Tube à acide carbonique.

Tubes à acide carbonique. — Nous faisons usage du tube de M. Maquenne, qui présente une grande solidité et provoque une absorption parfaite (fig. 57). Nous avons fait souffler une petite boule sur le tube d'arrivée des gaz, afin d'éviter les dangers d'absorption trop rapide. Ce tube est rempli d'une solution de potasse caustique pure à 1 gramme par centimètre cube, jusqu'au niveau de l'extrémité supérieure du petit serpentin.

On peut également faire usage du tube à boules de Liebig (fig. 58) ou du tube de Mohr (fig. 59).

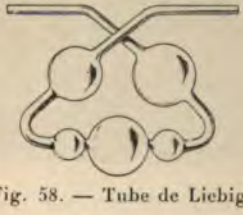


Fig. 58. — Tube de Liebig.

Fig. 59. — Tube de Mohr.

Au bout du tube à potasse liquide, on adapte un tube en U (fig. 60), de mêmes dimensions que le tube à eau, qu'on remplit de potasse pure, en petits fragments. On recouvre la potasse au moyen d'un petit tampon d'amiante.

n passe également à la cire à cacheter des bouchons de ermeture munis de leurs tubes à légagement.

Fig. 60.
Tube à potasse solide.

Tube témoin. — C'est un tube en U, comme le précédent, rempli de pierre ponce sulfurique qu'on recouvre encore d'un petit tampon d'amiante et qu'on ferme avec les mêmes précautions.

Tous ces tubes doivent être fermés, séparément, par des petits bouchons ou des tubes de caoutchouc bouchés par de courtes baguettes de verre. Ils doivent être munis de fils de platine ou de cuivre permettant de les suspendre, pour la pesée, au crochet du plateau de la balance.

Tube et grille à combustion. — Nous choisissons de préférence, pour le tube à combustion, du tube dit de Bohême, en verre très dur, de 20 millimètres de diamètre extérieur, qui se vend dans le commerce en cannes

Fig. 61. — Tube à combustion.

d'une longueur de 2 mètres. Nous le coupons d'abord en deux ; puis, suivant la longueur de la grille à combustion, nous l'étirons de manière à lui donner la forme indiquée par la figure 61, en nous arrangeant de façon que, placé dans la grille, l'extrémité non étirée dépasse la paroi latérale d'environ 6 centimètres.

Lorsqu'on fera usage de tube en verre vert ordinaire,

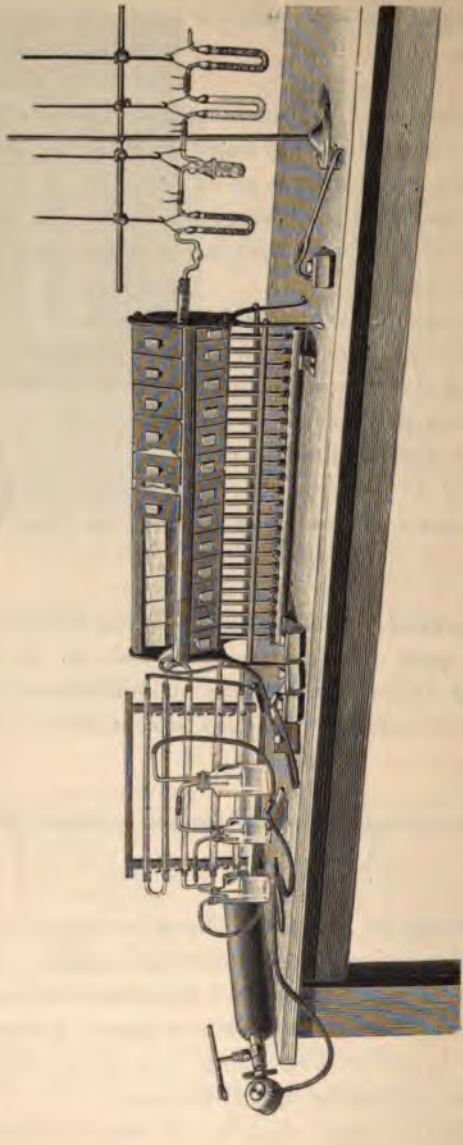


Fig. 62. — Analyse organique élémentaire.

avant de commencer l'analyse, envelopper ce
une bande de clinquant enroulée sur presque
ngueur et fixée par des fils métalliques à chaque
On évitera ainsi au tube de se percer sous
de la pression intérieure, exercée pendant
. Dans le cas du verre de Bohême, cette opé-
st pas nécessaire.

e à combustion représentée dans la figure 62
de 24 à 36 becs, indépendants les uns des
e peut être fermée entièrement par des bri-
obiles. Longitudinalement, au-dessus des becs,
ée une rigole en fer, à l'intérieur de laquelle
soit du sable, soit des filaments d'amiante.
cette rigole qu'on dépose le tube
t de la combustion.

Fig. 63.
Pince à creuset.

e et accessoires. — Nous verrons
u'on termine l'analyse en faisant
s le tube, à la fin de l'opération,
t d'oxygène. Cet oxygène est ren-
dans un gazomètre, soit dans un
e commerce vend aujourd'hui très
nt, où il est comprimé sous une
lus ou moins grande.

e se rendre au tube à combustion,
verse une série d'appareils purifi-
diqués à gauche de la figure 62 ;
faisons traverser successivement :
contenant une dissolution de po-
entrée, deux flacons laveurs à acide
, un tube à chlorure de calcium,
potasse solide, et deux tubes à pierre ponce

accessoires, il est nécessaire d'avoir sous la
longue tige de fer ou de cuivre dont l'extré-

mité est terminée en tire-bouchon ; une main de cuivre ; une pince à creuset (fig. 63) ; des nacelles (fig. 64) en porcelaine de Saxe de différentes dimensions, du fil de laiton, des bouchons de caoutchouc à un trou, du tube de caoutchouc désulfuré, etc.

Fig. 64. — Nacelles.

Préparation de la substance. — La préparation de la substance est variable suivant qu'elle est liquide ou solide.

Substance solide. — La substance solide doit être finement pulvérisée et séchée à l'étuve à 110°. Nous opérons de la façon suivante : une nacelle en porcelaine de Saxe, nettoyée aux acides, séchée et flambée sur un bec de gaz, est tarée dès la veille de l'analyse et on y place 2 à 4 décigrammes de la substance en poudre, suivant la richesse soupçonnée en carbone et hydrogène. On choisit la nacelle plus ou moins grande suivant que la substance, essayée à l'avance, est plus ou moins facilement combustible. On abandonne la nacelle et la substance à l'étuve jusqu'au lendemain.

Substance liquide. — La substance liquide, généralement desséchée sur le chlorure de calcium ou un autre déshydratant, puis distillée, doit être maintenue à l'abri de l'humidité. On prépare alors une petite ampoule de verre d'environ 1 centimètre cube de capacité, portant une longue pointe capillaire, comme l'indique la figure 65. On remplit cette ampoule, après l'avoir tarée, par le procédé ordinaire de remplissage des thermomètres à alcool et à mercure, on ferme la pointe à la lampe ; on pèse à nouveau. La différence du poids donne la quantité de substance employée.

Fig. 65. Ampoule de verre.

Pratique de l'analyse.

On commence par placer les oxydes de cuivre gros et fin chacun dans un têt de grès recouvert de son couvercle, et on les chauffe sur un fourneau à couronne, de façon à les porter au rouge naissant. Pendant ce temps, on étire le tube qui servira à la combustion, et on prend le poids séparément des tubes à eau, du tube à potasse liquide, du tube à potasse solide et du tube témoin qu'on place ensuite et qu'on règle sur leur support.

Cela étant fait, si la substance est solide, on tare à nouveau la nacelle maintenue à l'étuve depuis la veille : on a ainsi par différence le poids de la substance utilisé. On replace ensuite la nacelle à l'étuve.

Si la substance est liquide, son poids a été pris après la fermeture de l'ampoule.

Nettoyage du tube à combustion. — Pendant qu'on exécute ces opérations, les oxydes de cuivre sont arrivés à la température du rouge sombre.

On commence par nettoyer le tube à l'intérieur au moyen d'un papier de soie placé à l'extrémité de la tige à tire-bouchon. On passe ensuite, dans le tube, à plusieurs reprises, de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, jusqu'à ce que ce tube soit absolument brûlant : on brûle ainsi les matières organiques qu'il pourrait renfermer à l'intérieur. On ferme hermétiquement le tube au moyen d'un bouchon de liège.

On laisse alors refroidir l'oxyde de cuivre.

Pendant ce temps, on ajuste les tubes à eau, à acide carbonique et témoin, les uns sur les autres, au moyen de tubes de caoutchouc qu'on ligature à l'aide d'un fil de laiton, de façon à empêcher, sous l'influence de la pression intérieure développée pendant la combustion, les

gaz de s'échapper entre les espaces annulaires des ajutages de caoutchouc. On maintient fermées les extrémités libres du tube témoin et du tube à eau.

Remplissage du tube. — Les opérations précédentes étant faites, la grille à combustion étant disposée, on procède au remplisage du tube. Les oxydes de cuivre sont alors redescendus à la température d'environ 90-95°.

Substance solide. — On commence par verser dans le tube, au moyen d'une main de cuivre nettoyée et flambée, du gros oxyde de cuivre sur une longueur de 10 à 15 centimètres ; on verse ensuite, sur 5 centimètres de longueur, de l'oxyde fin. Si la substance est facilement combustible, on laisse alors couler au fond, le tube étant légèrement incliné, la nacelle contenant la substance sortie de l'étuve, on verse ensuite d'abord de l'oxyde fin sur une longueur d'environ 20 centimètres, et de l'oxyde gros jusqu'à environ 6 à 7 centimètres de l'extrémité libre.

Si la substance est difficilement combustible, on verse dans la nacelle un peu d'oxyde fin, soit pur, soit mélangé de chromate de plomb, on le mélange à la matière avec un fil de platine et on fait couler la nacelle dans le tube ; on lave le fil de platine plusieurs fois avec un peu d'oxyde qu'on verse ensuite dans le tube et on complète comme précédemment d'abord avec de l'oxyde fin, puis avec du gros oxyde de cuivre.

Substance liquide. — Si le liquide est très volatil, on donnera au tube une plus grande longueur et on emploiera de l'oxyde de cuivre à un degré de refroidissesement convenable ; on mettra encore au fond du tube 10 à 15 centimètres de gros oxyde, 5 centimètres d'oxyde fin, on cassera la pointe de l'ampoule à son extrémité, on laissera couler doucement l'ampoule au fond du tube, et on remplira le tube comme il est dit plus haut.

Si la substance n'est pas volatile, si elle est très épaisse comme les huiles par exemple, on pourra le peser dans un tube ouvert qu'on laissera ensuite tomber et dont on videra le contenu dans l'oxyde en inclinant suffisamment le tube à combustion.

Combustion de la matière. — Le tube étant ainsi rempli, on le dépose dans la rigole et on le frappe légèrement avec l'extrémité des doigts, sur toute sa longueur, afin d'établir, à la partie supérieure, un étroit canal permettant la circulation des gaz ; on ajuste à la pointe le tube de caoutchouc qui amène l'oxygène, tube qu'on ligature également avec un fil de laiton.

On adapte alors à l'extrémité libre du tube à combustion le tube à eau au moyen d'un petit bouchon en caoutchouc. On enlève le bouchon de fermeture de l'extrémité du tube témoin et on ouvre l'arrivée du gaz dans la grille, tous les robinets étant fermés, et toutes les briques de la face tournée vers l'opérateur étant enlevées.

Supposons que l'écoulement des gaz se fait de la gauche vers la droite de l'opérateur.

On ouvre le premier robinet de droite, on laisse la grille se purger d'air et on allume le gaz. On ouvre successivement les becs en allant vers la gauche sur la longueur de 30 centimètres environ, la flamme, d'abord très basse, étant levée progressivement de façon à porter le tube à combustion au rouge sombre. On place, au fur et à mesure, les briquettes sur leur support, de façon à laisser entre elles un léger intervalle. Lorsque la partie du tube ainsi chauffée est au rouge sombre, on allume à des intervalles choisis successivement les becs de la droite vers la gauche.

Lorsqu'on est arrivé ainsi à 10 ou 12 centimètres de la matière, on allume le bec placé tout à fait à la gauche de la grille, de l'autre côté de la substance, et on porte cette

partie du tube au rouge sombre. Et on continue ainsi, en resserrant le feu sur la substance de façon à la brûler lentement.

On est guidé dans cette opération par la vitesse du dégagement gazeux dans le tube à potasse : cette vitesse doit être constamment d'environ une bulle, deux au plus, par seconde. On allume et on éteint les robinets de façon à maintenir cette vitesse.

Lorsque la pression commence à diminuer dans le tube, on règle, bulle à bulle, le dégagement de l'oxygène venant du gazomètre, et on casse, au moyen d'une pince, l'extrémité de la pointe du tube à combustion engagée dans le caoutchouc. On ferme complètement la grille avec les briquettes, et on maintient le dégagement de l'oxygène jusqu'à ce qu'une allumette ne présentant plus qu'un point en ignition se rallume à l'extrémité libre du tube témoin.

Lorsque la substance est liquide et très volatile, on doit conduire la combustion avec une extrême lenteur, de façon à distiller petit à petit le liquide contenu dans l'ampoule.

Lorsque l'oxygène passe pur à l'extrémité du tube témoin, on détache le tube à eau, on ferme l'extrémité libre de celui-là et de celui-ci.

On laisse les tubes revenir à la température normale, et, par aspiration, on fait passer dans les tubes un courant d'air sec destiné à remplacer l'oxygène qui les remplit.

On les détache ensuite les uns des autres, on les ferme avec leurs bouchons et on les pèse à nouveau : on ajoute ensemble les différences de poids initial et final des tubes à potasse liquide et solide pour avoir le poids total d'acide carbonique dégagé. On a d'autre part le poids de l'eau formée par la différence entre le poids initial et final du premier tube.

Soient :

P le poids de la sustance ;
A le poids de l'eau formée ;
B le poids de l'acide carbonique ;

les proportions centésimales seront calculées au moyen des formules suivantes :

$$\text{Hydrogène} = \frac{A \times 2}{18 \times P} \times 100$$

$$\text{Carbone} = \frac{B \times 12}{44 \times P} \times 100$$

L'oxygène sera calculé par diffférence.

Combustion dans un courant continu d'oxygène. — Dans certains cas, combustion de sels organiques de baryum, de plomb, d'argent, après laquelle on doit peser le résidu restant dans la nacelle, combustion de composés après laquelle on veut peser les cendres, on ne mélange pas la substance avec l'oxyde de cuivre. On opère alors l'analyse dans un courant continu d'oxygène, le produit à brûler étant pesé dans une petite nacelle de platine tarée.

Fig. 66. — Combustion dans un courant continu d'oxygène.

Dans ces conditions, on fait usage d'un tube ouvert aux deux bouts ; on met de l'oxyde de cuivre sur un peu plus de la moitié seulement du tube, de D en E (fig. 66), en D on met un tampon d'amiante flambé, peu serré ; en C on place la nacelle et en arrière, de A en B, une spirale de cuivre récemment réduit par l'hydrogène. On a soin de laisser entre la nacelle et les points D et B un espace suffisant pour qu'on puisse chauffer ces derniers points sans que la substance soit décomposée, au moins trop vite par la chaleur due au rayonnement.

On ferme le tube à ses extrémités, on met le tube (b) en relation avec les tubes d'absorption, le tube (a) en rapport avec le gazomètre à oxygène et on fait passer ce gaz très lentement. On chauffe d'abord au rouge naissant les trois quarts de la partie contenant l'oxyde de cuivre ; on allume le bec de la grille placé le plus en arrière de la spirale de cuivre. Lorsque cette dernière partie est au rouge, on augmente légèrement le courant d'oxygène pour créer en arrière de la nacelle une pression légère destinée à empêcher les produits de la combustion de refluer à cet endroit, et on resserre, comme dans le cas général, le feu vers la substance qu'on brûle en prenant les précautions nécessaires. On termine alors l'analyse, ainsi que nous l'avons indiqué. — Vers la fin de l'opération, on peut éteindre le feu sous la spirale de cuivre afin d'éviter une trop grande consommation d'oxygène et augmenter la rapidité du dosage.

L'opération terminée, on peut retirer la nacelle et la peser.

Combustion des matières contenant de l'azote. — On reconnaît que la matière à analyser contient de l'azote lorsque, fondue avec un fragment de potasse, elle dégage des vapeurs ammoniacales. La combustion d'une telle substance s'opère encore comme il a été indiqué précédemment ; seulement, on fait usage d'un tube à combustion un peu plus long et on termine son remplissage, soit au moyen de tournure de cuivre, soit au moyen d'une toile de cuivre roulée en cylindre qu'on porte au rouge en même temps que l'oxyde. La tournure ou la toile de cuivre doit être réduite par un courant d'hydrogène quelques instants seulement avant d'être employée.

Ce cuivre a pour but de décomposer les produits nitrés qui se forment toujours pendant la combustion des matières azotés et de ramener ainsi tout l'azote à l'état de gaz inerte.

Lorsque la combustion est terminée, on éteint le feu sous la colonne de cuivre pendant le passage de l'oxygène.

II

DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE

PAR LA MÉTHODE DE KJELDAHL

On a souvent à doser, dans les végétaux, les terres, les engrais, etc... l'azote dit organique, différent de l'azote existant à l'état de sel ammoniacal ou de nitrate, que nous avons déjà appris à doser.

Malgré les critiques dont elle a été l'objet, nous employons, après de nombreuses études comparatives, pour doser l'azote organique, la méthode de Kjeldahl telle qu'elle est décrite dans les lignes suivantes :

Réactifs :

Acide sulfurique à 66.
Mercure.
Soude caustique à 60 p. 100.
Solution normale de potasse.
Acide sulfuriqne normal.
Sulfure de sodium en solution à 10 p. 100.
Teinture de tournesol.

Pesée de la substance. — On tare d'abord une fiole à fond plat bouchant à l'émeri, en verre de Bohême, de la forme indiquée par la figure 67, forme qui est particulièrement avantagense pour l'attaque par l'acide sulfurique, comme nous le verrons plus loin.

Fig. 67. — Fiole pour le dosage de l'azote.

Si la substance est solide, on en introduit un poids choisi approximativement, et après dessiccation à l'étuve, on prend, par différence, le poids définitif.

Si la substance est liquide, on en introduit dans la fiole un volume connu et on l'évapore à sec à l'étuve.

Principe de la méthode. — *Préparation de l'acide sulfurique.* — Cette méthode est basée sur la transformation de l'azote organique en ammoniaque par l'action, à la température voisine de l'ébullition, de l'acide sulfurique additionné soit de mercure métallique, soit de sulfate de cuivre anhydre, soit d'oxyde rouge de mercure. L'ammoniaque, combiné finalement à l'acide sulfurique, est mis en liberté et dosé comme nous l'avons indiqué à l'*Etude des sels ammoniacaux*.

Nous préparons de la manière suivante l'acide sulfurique nécessaire à la réaction : dans une éprouvette graduée de un litre nous versons d'abord 660 centimètres cubes d'acide sulfurique pur à 66° B., puis en agitant 340 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant dit de Nordhausen. Le liquide, qui s'échauffe un peu pendant la préparation, est prêt à servir après le refroidissement : on le conserve dans des flacons bouchant à l'émeri.

Pratique de la méthode. — Aussitôt la pesée définitive faite, on place sur le flacon un petit entonnoir, à l'aide duquel on verse environ 20 centimètres cubes de l'acide sulfurique préparé. Cette quantité d'acide, pour 0 gr. 500 à 1 gramme de matière qu'on emploie le plus souvent, est généralement suffisante ; dans le cas des substances à la fois riches en azote et en hydrates de carbone, on peut l'augmenter un peu.

On ajoute ensuite une gouttelette représentant environ 1 gramme de mercure métallique. Nous employons toujours le mercure, mais on peut le remplacer par 2 à 3 grammes de sulfate de cuivre anhydre en poudre.

On place alors la fiole, toujours munie de son entonnoir, sur la toile métallique d'un support de chauffage

sous lequel on allume, d'abord très modérément, un bec de gaz à couronne. La réaction est très vive au début par suite du dégagement gazeux ; lorsqu'elle s'est ralentie, on relève le gaz de façon à porter l'acide sulfurique à la température la plus voisine qu'on peut de l'ébullition, température qu'on maintient une demi-heure encore après que le liquide est devenu absolument incolore.

On recommande généralement d'arrêter la réaction, lorsque le liquide est devenu limpide sans que la décoloration soit complète. C'est là une grave erreur qui peut se transmettre dans les résultats jusqu'à diminuer de 1 p. 100 le chiffre exact. Nous avons remarqué, en effet, dans les études que nous avons faites du dédoublement des matières albuminoïdes végétales (1), que certaines leucéines, qui sont des formes de passage de l'azote organique à l'état d'ammoniaque, sont difficilement attaquables par l'acide sulfurique ; ce sont elles qui existent encore, probablement, à la fin de l'attaque, et leur hydratation n'étant complète que lorsque toute coloration de la liqueur a disparu, on commet certainement des erreurs sensibles en arrêtant trop tôt l'action de l'acide sulfurique. C'est là un point capital sur lequel nous attirons principalement l'attention.

La fiole que nous employons est particulièrement commode dans sa forme et remplace avantageusement le ballon qu'on emploie généralement : il n'y a jamais, dans ces conditions, de surchauffe des parois et l'acide sulfurique volatilisé se condense et ruisselle le long de celles-ci en les nettoyant parfaitement.

La liqueur étant parfaitement incolore, on la laisse refroidir, on l'étend d'eau avec précaution en refroidissant ; on la verse alors avec les eaux de lavage dans un ballon dont la capacité varie de 750 centimètres cubes à

(1) Thèse de doctorat.

un litre. On étend d'eau encore, on ajoute un léger excès de solution de soude à 60 p. 100, puis 40 à 50 centimètres cubes de la solution de sulfure de sodium pour détruire une combinaison difficilement décomposable de mercure et d'ammoniaque, et on distille l'ammoniaque au moyen du réfrigérant de Schlœsing déjà décrit.

Ces dernières opérations, saturation par la soude et le sulfure de sodium, adaptation du ballon au réfrigérant, doivent être faites le plus vivement possible afin d'éviter toute perte d'ammoniaque. Pendant l'addition de la soude, si le liquide s'échauffe trop, il est prudent de le refroidir sous un courant d'eau.

On reçoit le liquide ammoniacal qui distille dans un vase contenant l'acide sulfurique normal mesuré au moyen d'une pipette et additionné de quelques gouttes de teinture de tournesol ; la pointe du tube à ampoule adapté à l'extrémité du réfrigérant doit plonger dans le liquide acide.

L'opération est terminée lorsque, présentant un papier de tournesol rouge à la gouttelette liquide qui coule du réfrigérant, on reconnaît que cette gouttelette reste sans action.

On enlève alors le tube à ampoule, on le lave et on réunit les eaux de lavage à la liqueur acide : on titre ensuite au moyen de la solution de potasse normale l'acide qui n'a pas été saturé par l'ammoniaque distillée.

Supposons qu'on ait mis N centimètres cubes d'acide sulfurique normal (généralement 10 centimètres cubes) et qu'il ait fallu n centimètres cubes de potasse normale pour ramener à la couleur bleue la liqueur rouge acide,

$$(N - n)\ 0{,}014$$

indiquer la quantité d'azote contenu dans la prise d'essai.

Nota. — Pendant la distillation de l'ammoniaque il arrive souvent que le liquide mousse ou qu'il est soumis

à des soubresants violents qui menacent de briser le ballon qui le contient; on remédie à cet inconvénient en ajoutant aussitôt après l'addition du sulfure de sodium, soit de la poudre de zinc, soit un peu de grenaille du même métal.

Il faut s'assurer également, par un essai à blanc, que les réactifs employés ne dégagent pas d'ammoniaque pendant l'ébullition.

III

DOSAGE DE L'AZOTE PAR LA MÉTHODE DE DUMAS

Cette méthode consiste à recueillir l'azote dégagé par la combustion avec l'oxyde de cuivre d'un poids connu de la substance à analyser et à mesurer le volume de gaz obtenu.

On fait usage d'un tube ordinaire étiré à une extrémité qu'on remplit comme dans le cas de l'analyse d'une substance contenant de l'azote en terminant le remplissage par une colonne de cuivre réduit.

On dispose le tube sur la grille à combustion et on le réunit, d'une part, à un appareil à acide carbonique pur et sec, et, d'autre part, à l'azotomètre de Dupré (fig. 68), qui est rempli d'une solution de potasse caustique concentrée.

On commence par faire passer le courant d'acide carbonique de façon à chasser tout l'air de l'appareil ; puis, lorsque le gaz qui se dégage dans l'azotomètre est complètement absorbé par la potasse, on remplit la cloche de l'appareil en fermant le robinet de communication avec le tube à combustion et en soulevant suffisamment le flacon mobile. On ferme alors le robinet supérieur de l'éprouvette graduée, on ouvre de nouveau le robinet de communication et on opère la combustion à la manière

ordinaire en faisant circuler lentement le courant de ga carbonique.

Lorsque le volume de gaz n'augmente plus dans l cloche graduée, l'opération est terminée.

On détache l'appareil, et on fait la lecture du volume

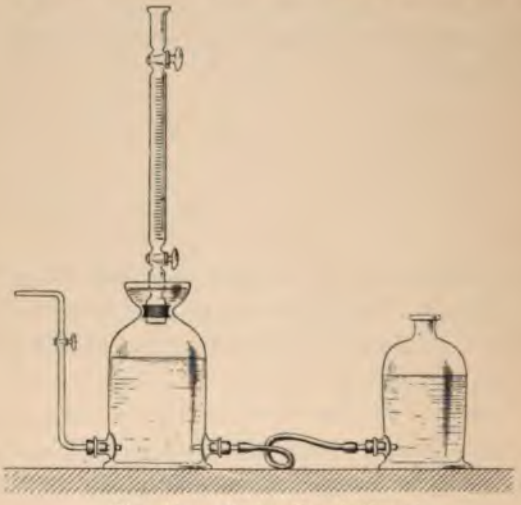


Fig. 68. — Azotomètre de Dupré.

de gaz en amenant le niveau du liquide du flacon mobile à la même hauteur que le niveau du liquide dans l'éprouvette graduée.

On note en même temps la pression et la température. La composition centésimale en azote est donnée par la formule

$$P = \pi \frac{V\ (H - f)}{(1 + 0{,}00366 \times t)\ 0{,}76} \times \frac{100}{p}$$

dans laquelle :

p est le poids de la matière analysée ;
t, température du gaz ;
f, force élastique de la vapeur d'eau à $t°$;

H, hauteur barométrique au moment de la mesure ;

π, poids du centimètre cube d'azote à 0° et à 760° $= 0^{gr},001256$;

V, volume de gaz mesuré.

On peut également faire usage d'un tube fermé à un ut qu'on remplit du côté de l'extrémité fermée par une olonne de 12 centimètres environ de bicarbonate de de pur et sec. On met ensuite la substance mélangée 'oxyde de cuivre, puis de l'oxyde de cuivre, puis la olonne de cuivre métallique. On commence par chauffer ndants quelques instants une partie du sel de soude ur dégager de l'acide carbonique et balayer l'air du be. On opère alors la combustion à la manière ordi- ire. A la fin de l'opération, on décompose le reste bicarbonate pour entraîner dans l'éprouvette tout zote produit pendant l'analyse.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES TERRES ARABLES

I

ANALYSE PHYSIQUE. — MÉTHODE DE M. SCHLŒSING

Corps à doser :

Cailloux.	Gros sable.
Calcaire dans les cailloux.	Calcaire dans le gros sable.
Gravier.	Sable fin et calcaire.
Calcaire dans le gravier.	Argile et matière humique.
Terre proprement dite.	

Réactifs :

Acide chlorhydrique.	Ammoniaque.
Acide azotique.	Solution saturée de chlorure de potassium.

Humidité totale. — On pèse une quantité de terre variable suivant la quantité de cailloux qu'elle contient; en général, il faut s'arranger, après quelques tâtonnements, pour obtenir, après passage à l'étuve, 1 kilogramme environ de produit sec. L'échantillon pesé est maintenu à l'étuve, jusqu'à poids constant, à une température qui ne doit pas dépasser 120°. La différence de poids constatée indique la quantité d'eau contenue dans la terre ; on rapporte ce chiffre à 1 kilogramme.

Cailloux et calcaire dans les cailloux. — On pèse une quantité de terre, correspondant à 1 kilogramme

la passe à travers un tamis dont les
tres, on brise à la main les mottes
orsque le tamisage est complet, les
tamis. On les pèse et on les traite
que jusqu'à cessation de tout déga-
ve le résidu, on le sèche et on le
férence de poids donne la quantité
ns les cailloux.

dans le gravier. — Le produit qui
tamis de 5 millimètres est passé
econd tamis dont les mailles n'ont
. Le gravier reste sur le tamis. On
. On le traite par l'acide chlorhy-
lemment, on pèse le résidu séché ;
donne le calcaire dans le gravier.
tamis de 1 millimètre constitue la
.

s sable du sable fin et de l'argile.
mes de la terre proprement dite qui
millimètre ; on place ces 10 grammes
porcelaine de 9 à 10 centimètres de
laye dans l'eau distillée en remuant
mpte 10 secondes aussitôt après le
d'agiter et on décante dans un vase
ommence cette opération jusqu'à ce
ntée soit claire. On a soin, chaque
er les parties qui se sont déposées
sule pendant l'opération.
fond de la capsule constitue le gros
hé et pesé. On peut y doser le cal-
écédemment, si le calcaire est abon-
areil à dosage de l'acide carbonique,
us faible.

Séparation du sable fin. — Le sable fin et l'argile sont réunis dans le vase à précipiter. On y ajoute de l'acide azotique jusqu'à cessation de dégagement gazeux et apparition d'une réaction franchement acide. On jette sur un filtre et on lave le résidu solide. On a ainsi sur le filtre le sable fin non calcaire et l'argile.

Dans la liqueur séparée, on dose la chaux. On additionne d'ammoniaque d'abord, puis d'acide acétique, ensuite jusqu'à réaction acide. On filtre, et dans la liqueur filtrée séparée des phosphates de fer et d'alumine, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et on termine le dosage à la manière ordinaire. On calcule la chaux en carbonate de chaux.

Si, pendant l'addition de l'acide azotique, on a eu un fort dégagement d'acide carbonique, c'est que le calcaire est assez abondant pour qu'on puisse le calculer par différence à la fin de l'analyse.

Le résidu resté sur le filtre, sable fin et argile, est entraîné, au moyen du jet d'une pissette dans un vase de deux litres. On y ajoute 2 centimètres cubes d'ammoniaque, on agite et on laisse digérer pendant quatre heures ; on remplit alors le vase d'eau distillée, on agite, on abandonne au repos : le sable fin se dépose, l'argile reste en suspension. Après vingt-quatre heures, on décante la plus grande partie possible du liquide au moyen d'un siphon. On remet 2 centimètres cubes d'ammoniaque et on recommence la même opération. Avec les terres ordinaires, deux décantations suffisent pour entraîner tout l'argile ; avec les terres très argileuses, cette opération doit être répétée trois et même quatre fois.

Le résidu, desséché et pesé, donne le poids du sable fin non calcaire.

Séparation de l'argile et de l'acide humique. — Le liquide contenant l'argile en suspension est additionné

de 30 à 40 centimètres cubes d'une solution saturée de chlorure de potassium. On coagule ainsi l'argile, la matière humique restant en dissolution.

On filtre, on lave, et on laisse l'argile s'égoutter le plus possible. On peut alors, en repliant le filtre sur lui-même entre des doubles de papier, amener la matière à un degré de siccité telle qu'on peut la détacher et la mettre à l'étuve dans un vase taré ; on y ajoute les cendres du filtre. Par différence, on a le poids de l'argile.

Quant à la liqueur de laquelle on a éliminé l'argile, on la précipite par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On filtre sur un filtre taré et on sèche à l'étuve. Par différence de poids on a la quantité d'acide humique accompagné d'une certaine quantité de matières minérales.

On détermine ces matières minérales par calcination et on en retranche le poids de celui trouvé précédemment pour avoir la proportion réelle d'acide humique.

II

ANALYSE CHIMIQUE

Corps à doser :

Azote organique.	Potasse.
Azote ammoniacal.	Chaux totale.
Azote nitrique.	Magnésie.
Acide phosphorique.	

Les réactifs nécessaires ont déjà été indiqués au dosage de chacun de ces composés spéciaux. Tous les résultats trouvés doivent être rapportés à 1 kilogramme de terre.

Azote organique. — On appliquera à ce dosage la méthode de Kjeldahl telle qu'elle est décrite précédemment.

On emploie 10 grammes de terre passée au tamis à mailles de 1 millimètre, on les introduit dans le flacon à attaque avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique préparé comme il a été décrit et une gouttelette de mercure. On chauffe suivant les règles prescrites et on maintient la température voisine de l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit limpide et absolument incolore. On laisse refroidir et on verse le résidu du flacon dans un peu d'eau contenue dans un vase à précipité ; on lave le flacon complètement et on laisse refroidir le liquide qui s'est échauffé par suite de la présence de l'acide sulfurique.

On décante alors la liqueur claire dans le ballon de un litre, on lave le résidu sur un filtre, on réunit les eaux de lavage dans le ballon, on ajoute les solutions de soude et de sulfure de sodium, on adapte au réfrigérant et on distille le liquide ammoniacal qu'on reçoit dans l'acide sulfurique normal et qu'on titre comme il a été indiqué.

Dosage de l'ammoniaque. — Ce dosage est quelquefois nécessaire ; il se fait dans ce cas par la méthode indiquée par M. Schlœsing.

On commence par doser l'humidité sur 10 grammes de terre, à la température de 110°.

La quantité d'eau étant connue, on prend 200 grammes de la terre à essayer, on l'imbibe d'une quantité connue d'eau et on la traite par des additions successives, mesurées, d'acide chlorhydrique au $\frac{1}{5}$ tant qu'il se dégage de l'acide carbonique ; le dégagement gazeux ayant cessé, la liqueur doit être néanmoins acide, mais très légèrement.

Connaissant la quantité de liquide total ajouté : 1° pour humecter la terre ; 2° pour détruire le calcaire ; 3° existant à l'état d'humidité dosée, on en déduit le nombre de centimètres cubes d'eau qu'il faut ajouter pour com-

léter la somme à 500 centimètres cubes. On ajoute cette uantité ainsi déterminée par différence et on filtre sur n entonnoir couvert placé sur une fiole à col étroit, de anière à recueillir 250 centimètres cubes correspondant 100 grammes de terre d'une humidité connue.

On verse ces 250 centimètres cubes dans le ballon de ppareil Schlœsing avec assez de magnésie calcinée ur rendre la liqueur alcaline (5 grammes environ) et distille. On reçoit l'ammoniaque dans l'acide sulfurique cinormal qu'on titre avec la solution de potasse égale- ent décinormale.

Nota. — L'eau distillée employée doit être récemment ouillie et l'acide chlorhydrique doit être récemment stillé sur un peu d'acide sulfurique afin d'avoir éliminé ces réactifs toute trace d'ammoniaque.

Dosage de l'azote nitrique. — On pèse 240 grammes terre qu'on introduit dans un flacon de un litre avec 00 centimètres cubes d'eau distillée ; on abandonne uelque temps en agitant fréquemment. La totalité des itrates entre en dissolution. On filtre et on recueille 00 centimètres cubes d'eau correspondant à 200 grammes terre. On évapore d'abord à un petit volume, puis on ansvase dans une petite capsule et on évapore à sec.

Le résidu de la capsule est repris par l'eau et la solu- on est versée dans l'entonnoir de l'appareil à dosage des itrates en prenant les précautions indiquées à ce dosage.

Dosage de l'acide phosphorique. — On pèse un oids de terre fine compris entre 10 et 50 grammes énéralement 20 grammes) suivant la richesse présumée n acide phosphorique. On place cette terre dans une psule de porcelaine, on la sèche et on la porte à la mpérature de carbonisation de la matière organique,

en agitant avec un fil de platine. Il faut au moins un quart d'heure pour que la carbonisation soit complète.

On laisse refroidir un peu, on ajoute 15 centimètres cubes d'eau ; puis, par petites portions assez d'acide azotique pour détruire tout le calcaire. Lorsque l'effervescence a cessé, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1,15, on couvre la capsule avec un entonnoir pour éviter les projections et on fait bouillir pendant un quart d'heure. On évapore à sec pour insolubiliser la silice. On ajoute 20 centimètres cubes d'acide azotique et on chauffe. On ajoute 30 à 40 centimètres cubes d'eau, on filtre, on lave et on évapore le liquide à un très petit volume, 20 centimètres cubes environ.

On précipite cette liqueur par le nitro-molybdate d'ammoniaque, ainsi qu'il est indiqué au chapitre de l'*Acide phosphorique* et on termine le dosage par la pesée du pyrophosphate de magnésie.

Dosage de la potasse. — Nous considérons ici, non pas la potasse totale, mais la potasse assimilable dans un temps rapproché, et qui, d'après les idées admises, est soluble dans l'eau régale.

Dans une capsule posée sur un bain-marie, on place 10 grammes de terre sur lesquels on verse un mélange de 10 grammes d'acide azotique et 30 grammes d'acide chlorhydrique. On verse ce mélange avec précaution afin d'éviter les projections produites par une effervescence trop vive. On évapore ensuite à sec pour insolubiliser la silice, on reprend par l'eau bouillante, on filtre, on lave complètement le résidu.

On ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique et on évapore à sec pour chasser les acides chlorhydrique et azotique.

On reprend par l'eau et on ajoute un excès d'eau de

baryte pour éliminer les acides sulfurique, phosphorique, la chaux, le fer et l'alumine, la magnésie. On détruit l'excès d'eau de baryte par un courant d'acide carbonique, on fait bouillir, on filtre et on lave le précipité.

On évapore la liqueur à un petit volume, on y ajoute de l'acide chlorhydrique ; on évapore à sec, on reprend par l'eau et on dose la potasse au moyen du chlorure de platine, ainsi qu'il a déjà été dit. (Voyez *Sels de potasse*.)

Dosage de la chaux. — On opérera comme pour le dosage de la chaux dans les calcaires.

On opérera sur un ou deux grammes de terre suivant la richesse. On dosera l'acide carbonique par perte de poids et on calculera le résultat en carbonate de chaux.

Dosage de la magnésie. — On pèse 10 ou 20 grammes de terre qu'on grille pour carboniser les matières organiques. On attaque alors à l'ébullition par une quantité d'acide chlorhydrique telle que, le calcaire étant détruit, la liqueur contienne encore 15 à 20 centimètres cubes d'acide. On évapore à sec en ne dépassant pas 100°. On reprend à chaud par de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100. On filtre, on lave et on évapore la liqueur à 100 centimètres cubes.

Dans ces 100 centimètres cubes on précipite la chaux par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque.

La liqueur séparée de la chaux est évaporée à sec et calcinée pour détruire les sels ammoniacaux : on reprend par un peu d'acide chlorhydrique, on filtre et on fait 20 à 30 centimètres cubes de liqueur dans laquelle on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On termine le dosage comme il a déjà été indiqué.

CHAPITRE III

ANALYSE D'UN ENGRAIS COMPLET

Corps à doser :

Acide phosphorique total.
Azote ammoniacal.
Azote nitrique.
Azote organique.
Potasse.

Les réactifs nécessaires ont été indiqués au dosage spécial de chacun de ces corps.

L'analyse d'un engrais complet pourra se présenter fréquemment aujourd'hui, l'industrie livrant souvent à l'agriculteur des produits contenant ensemble les matières fertilisantes nécessaires à la végétation. On rencontrera quelquefois dans ces produits de l'azote sous forme de nitrates, quoique ceux-ci ne soient pas destinés à être enfouis dans le sol. Nous allons donc traiter la question dans le cas le plus général. Cette méthode s'appliquera à tous les engrais contenant des matières organiques : poudrettes, guanos, fumier de ferme, etc.

Dosage de l'acide phosphorique total[1]. — On pèse, dans une capsule de porcelaine à fond rond, 2 grammes

[1] Cette méthode donnant lieu, par la calcination, à des pertes de phosphore, il est préférable d'attaquer la substance par l'acide sulfurique, suivant la méthode de Kjeldahl, mais sans addition de mercure, et de doser ensuite l'acide phosphorique dans la liqueur obtenue ainsi qu'il a été indiqué précédemment.

de matière, on les mélange avec un décigramme de chaux éteinte, on ajoute une dizaine de gouttes d'eau, on dessèche au bain de sable et on calcine au rouge pendant 20 minutes. Après refroidissement, on fait tomber la matière dans une fiole à fond plat de 200 centimètres cubes, on lave la capsule une première fois avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis une deuxième fois avec la même quantité et enfin une troisième avec 10 centimètres cubes d'eau. On verse successivement toutes ces liqueurs de lavage dans la fiole et on porte à l'ébullition pendant un quart d'heure.

L'attaque étant terminée, on verse le contenu de la fiole et les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine et on évapore à sec pour insolubiliser la silice. On reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes d'eau, on chauffe et on filtre. On lave le filtre à l'eau bouillante, de façon à ne pas dépasser 100 centimètres cubes de liquide.

Dans la liqueur ainsi obtenue on dose l'acide phosphorique par l'ammoniaque, l'acide citrique et le chlorure de magnésium comme il a été indiqué.

Dosage de l'azote ammoniacal. — On pèse 1 gramme de l'engrais qu'on introduit dans un ballon avec 200 centimètres cubes d'eau et 1 gramme de magnésie calcinée. On adapte sur le réfrigérant de Schlœsing et on distille comme il a été indiqué. On recueille l'ammoniaque dans de l'acide sulfurique normal ou décinormal suivant la richesse présumée de l'engrais en ammoniaque.

Dosage de l'azote nitrique. — Il faudra s'assurer d'abord, en délayant une dizaine de grammes d'engrais dans 20 à 30 centimètres cubes d'eau, filtrant et traitant la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, que le produit à essayer ne contient pas de carbonates solubles. S'il y a

effervescence, on fera la trituration indiquée plus bas avec de l'acide chlorhydrique à 3 ou 4 p. 100 au lieu d'employer l'eau pure. Dès que l'effervescence aura cessé, on continuera le lavage avec de l'eau distillée.

Engrais riches en nitrate. — On pèse 66 grammes d'engrais, on les triture dans un mortier avec de l'eau et on décante la liqueur claire sur un filtre placé sur une carafe jaugée de un litre. On répète cette opération cinq ou six fois ; finalement on jette toute la masse sur le filtre et on lave complètement jusqu'à ce qu'on ait amené le volume au trait de jauge.

On opère alors avec cette liqueur comme il a été indiqué au dosage des nitrates, mais en ajoutant autant de fois 5 centimètres cubes qu'il est nécessaire pour obtenir dans l'éprouvette un volume de gaz aussi voisin que possible de 100 centimètres cubes. Supposons qu'on ait ajouté n fois 5 centimètres cubes, la quantité de nitrate pour 100 d'engrais sera

$$\frac{V'}{V \times n} \times 100$$

Engrais pauvres en nitrate. — On opère encore comme précédemment en lavant 66 grammes d'engrais jusqu'à ce qu'on ait obtenu un litre de solution.

Si la substance à analyser contient du superphosphate, on ajoute alors à la liqueur de la chaux éteinte jusqu'à réaction alcaline, on filtre, on lave et on évapore ensuite jusqu'à un volume de 50 centimètres cubes sur lequel on opère la mise en liberté du bioxyde d'azote comme il a été prescrit.

Le rapport $\frac{V'}{V \times 10} \times 100$ indiquera le titre en nitrate de soude.

En multiplant la quantité de nitrate de soude trouvé par 0,6027, on aura l'acide nitrique et par 0,1647 on aura la richesse en azote nitrique.

Dosage de l'azote organique. — La méthode de Kjeldahl n'est plus applicable pour le dosage de l'azote organique lorsque les substances contiennent des nitrates. Avant d'opérer le dosage, il faudra donc en rechercher la présence. Il suffira pour cela de chauffer dans un petit tube un peu d'engrais additionné d'acide sulfurique et d'un peu de tournure de cuivre ; s'il y a dégagement de vapeurs rouges, c'est que l'engrais contient des nitrates. (Voir *Caractères de l'acide azotique.*)

S'il n'y a pas de nitrate, on opèrera sur 1 ou 2 grammes de substance avec toutes les précautions indiquées à l'étude de la méthode de Kjeldahl.

Si la présence de l'azote nitrique est signalée, on introduira, dans la fiole de Bohême à fond plat, 2 grammes de l'engrais, on y ajoutera 10 centimètres cubes de liqueur de protochlorure de fer, 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; on placera le petit entonnoir et on chauffera à l'ébullition jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses. On évaporera à sec, on ajoutera 30 centimètres cubes d'acide sulfurique, une gouttelette de mercure et on fera le dosage à la manière ordinaire.

Du chiffre trouvé dans un cas ou dans l'autre on retranchera le résultat obtenu précédemment pour l'azote ammoniacal, on aura ainsi l'azote organique.

Dosage de la potasse. — On pèse 5 grammes d'engrais, on les mélange intimement dans un mortier avec 2 grammes de chaux éteinte, on passe la masse dans une capsule, on ajoute quelques gouttes d'eau, on dessèche et on calcine sans dépasser le rouge sombre afin de ne pas volatiliser les chlorures. Dans cette opération, les sels ammoniacaux ont disparu ; les superphosphates, s'il y en a, repassent à l'état insoluble.

On reprend la masse par l'eau bouillante et on lave à plusieurs reprises de façon à dissoudre tous les sels

solubles et à ne pas dépasser le volume de 80 centimètres cubes.

On ajoute à la liqueur un excès d'eau de baryte, on précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique, on fait bouillir, on filtre, on lave le précipité et on évapore à un petit volume. On ajoute de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on reprend par l'eau et on dose la potasse à la manière ordinaire par le chlorure de platine.

Préparation des fumiers de ferme pour l'analyse. — Dans les fumiers de ferme l'ammoniaque qui existe à l'état libre ou carbonaté pourrait disparaître pendant la dessiccation. On prépare les échantillons qui doivent être soumis à l'analyse en les arrosant avec une solution saturée d'acide oxalique. On les dessèche ensuite à l'étuve en veillant à la dessiccation et en ajoutant de l'acide oxalique chaque fois que l'odeur ammoniacale tend à reparaître.

On tient compte bien entendu, dans les calculs, de la quantité d'acide oxalique solide qui a été ainsi introduite.

Lorsque les échantillons sont desséchés, on les passe au moulin à café, de façon à les réduire en poudre. C'est la poudre ainsi obtenue qui sert aux déterminations analytiques.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES PRODUITS VÉGÉTAUX ET ANIMAUX

I

COMPOSÉS PECTIQUES

Pectine. — La pectine se rencontre principalement dans les sucs des fruits arrivant à maturité avancée.

Pour la doser, M. Aimé Girard opère de la façon suivante. On prend deux volumes connus du jus exprimé et filtré, 50, 100 ou 200 centimètres cubes, suivant la richesse soupçonnée en pectine. On les additionne séparément, dans des vases à précipiter, de 8 à 10 fois leur volume d'alcool fort, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures.

On filtre ensuite chacun des liquides sur un filtre séparé, on lave à l'alcool fort et on laisse égoutter. On détache la pectine de chacun des filtres et on la met à sécher dans des verres de montre tarés. On pèse ; on a, par différence, deux poids dont on prend la moyenne, soit p.

Sur un des précipités de pectine, on dose les matières minérales par calcination ; soit a leur poids.

Sur l'autre, on dose l'azote par la méthode de Kjeldahl ; la quantité d'azote trouvé, d'après une convention admise, multipliée par 6,25, indique la quantité de matières azotées contenue dans la pectine ; soit b cette quantité.

La différence $p - (a + b)$ indique la quantité de

pectine contenue dans le volume de jus soumis à l'analyse.

Pectose. — La pectose est insoluble dans l'eau; elle se transforme en acide pectique, sous l'influence des alcalis étendus et chauds. C'est sous cette dernière forme qu'on la dose : supposons qu'il s'agisse de la doser dans une racine par exemple.

On réduit en pulpe fine 50 grammes de racine et on les lave à l'eau jusqu'à élimination complète des matières solubles. On traite le résidu par 10 centimètres cubes d'eau additionnée de 2 à 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour transformer le pectate de chaux, s'il y en a, en acide pectique. On enlève cet acide pectique par une solution tiède d'oxalate d'ammoniaque à 4 p. 100 en laissant le contact se prolonger quelques heures. On lave ensuite à l'eau.

Le produit qui reste contient la pectose qu'on transforme ensuite en acide pectique. Pour cela, on exprime complètement le résidu, on le place dans un petit ballon avec 2 grammes de carbonate de soude cristallisé dissous dans 4 centimètres cubes d'eau et 150 centimètres cubes d'alcool à 85°. Le ballon est fermé par un bouchon muni d'un tube de 1 mètre de long. On maintient l'ébullition dans le ballon au moyen d'un bain-marie pendant deux heures : l'alcool vaporisé se condense dans le tube et retombe dans le ballon.

On place, au fond d'un entonnoir, un petit tampon de coton et on y jette le contenu du ballon en lavant celui-ci avec un peu d'alcool. On laisse égoutter. On verse ensuite un mélange de 2 à 3 centimètres cubes d'acide chlorhydriqne et 10 centimètres cubes d'eau, on laisse la masse s'imprégner pendant quelque temps de cette solution acide qui décompose le pectate de soude formé en mettant l'acide pectique en liberté. Celui-ci, insoluble

dans l'alcool, reste sur l'entonnoir, mélangé à des produits cellulosiques. On le lave d'abord avec de l'alcool acidulé d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool seul jusqu'à ce que le liquide filtré soit neutre absolument.

Pour isoler l'acide pectique, on laisse le résidu du filtre évaporer son alcool à l'air, puis on l'introduit dans un petit ballon avec 50 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammoniaque à 5 p. 100. On chauffe à 35°, au bain-marie, pendant quelques heures. On jette sur un filtre et on lave le résidu insoluble avec de l'eau tiède à 1 p. 100 d'oxalate d'ammoniaque.

La liqueur filtrée contient en dissolution tout l'acide pectique : on précipite cet acide en acidulant d'abord par l'acide chlorhydrique et en ajoutant deux fois le volume d'alcool.

On recueille le précipité sur un linge fin, on l'exprime et on le sèche à 110°. On le pèse ensuite.

Acide pectique. — Cet acide existe dans les tissus végétaux, généralement à l'état de pectate de chaux insoluble.

Pour le doser, on place 5 grammes du produit à analyser sur un entonnoir garni d'un tampon de coton et on les imprègne d'alcool à 10 p. 100 d'acide chlorhydrique. On laisse en contact quelques heures : la chaux est dissoute, l'acide pectique est mis en liberté. On lave d'abord à l'alcool acide, puis à l'alcool, et on termine, comme précédemment, le dosage par dissolution dans l'oxalate d'ammoniaque et précipitation de l'acide pectique.

Gommes.

La méthode suivante de dosage ne donne, comme toutes les autres, qu'un dosage approximatif.

Le jus végétal obtenu par pression ou infusion est traité

par le sous-acétate de plomb tant qu'il se forme un précipité. On jette le précipité sur un filtre et on le lave complètement. Le précipité, égoutté ensuite, est mis en suspension dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On sépare le sulfure de plomb par le filtre et on évapore la solution filtrée à un très petit volume. On précipite ensuite par deux fois le volume d'alcool.

La gomme ainsi obtenue est jetée sur un filtre tar[illegible] lavé à l'alcool faible, séchée et pesée. On la calci[illegible] ensuite et on retranche du premier poids obtenu le poi[illegible] des matières minérales.

II

MATIÈRES AMYLACÉES

Dosage de la fécule dans les pommes de terre. — *Féculomètre de MM. Aimé Girard et E. Fleurent.* — La valeur commerciale des pommes de terre destinées à la féculerie, à la distillerie, à l'alimentation du bétail, dépend de leur richesse en fécule, et c'est, par conséquent, d'après cette richesse que leur prix devrait être fixé.

Jusqu'ici, l'agriculture et le commerce, en France du moins, ne se sont guère préoccupés de ce point de vue; mais dans d'autres contrées, c'est toujours d'après leur teneur en fécule que la pomme de terre industrielle et fourragère est vendue.

Au moment où la culture améliorée de la pomme de terre riche et à grand rendement se développe dans notre pays, il est permis d'espérer que le commerce loyal adoptera bientôt cette manière de faire.

Des procédés chimiques qui permettent de doser la

e avec précision, il ne saurait être question en cette nstance ; c'est à des procédés physiques, les seuls permettent d'opérer rapidement, qu'il convient de urir.

n admet, en général, qu'il existe un rapport constant

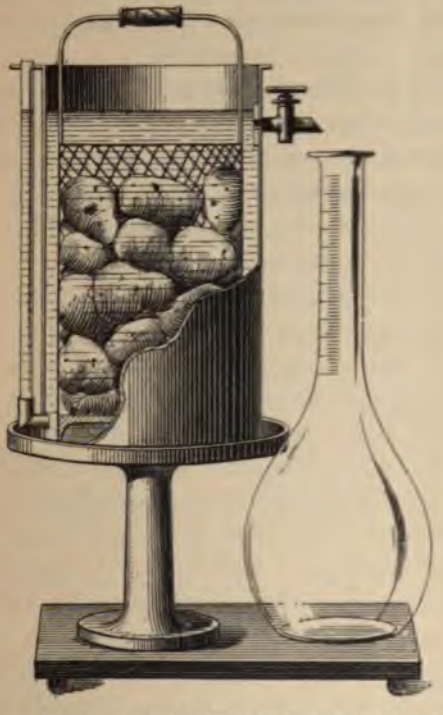


Fig. 69. — Féculomètre de MM. Aimé Girard et E. Fleurent.

re la densité d'un tubercule et sa richesse en fécule. te proposition n'est pas absolument exacte, mais elle rapproche assez de la réalité pour permettre de luire de la mesure de la densité d'un lot de pommes terre sa richesse approximative en fécule.

Pour évaluer cette densité, divers appareils sont déjà

à la disposition de l'agriculture et du commerce : balance hydrostatique de Reimann, appareil de Stohman, etc.; mais, parmi ces appareils, les uns sont d'un prix relativement élevé, les autres d'un maniement délicat, et, par suite, leur emploi ne s'est, jusqu'ici, que fort peu répandu en France. Il en est de même de la méthode qui repose sur l'immersion des tubercules dans des bains d'eau salée de richesse croissante.

Ce serait chose fort désirable, cependant, que de voir, en attendant mieux, l'application de la méthode densimétrique à l'évaluation de la richesse féculente des pommes de terre se généraliser dans notre pays.

Pour rendre cette vulgarisation facile, MM. Aimé Girard et Fleurent ont pensé qu'il serait possible d'adopter des dispositions plus simples que celles proposées jusqu'ici, et d'établir pour la mesure de la densité d'un lot de pommes de terre un appareil d'un prix modeste et cependant d'une exactitude suffisante (fig. 69).

L'appareil qu'ils ont imaginé et dont, avec leur autorisation, M. Digeon a spécialement entrepris la construction [1], est représenté sur la figure précitée ; il reproduit, dans des conditions qui assurent l'exactitude des mesures, le dispositif classique d'Archimède : la détermination de la densité y repose sur la mesure du volume d'eau déplacé par un kilogramme de pommes de terre ; cette mesure est donnée par la simple lecture d'un vase gradué.

Désigné par ses auteurs sous le nom de féculomètre pour pommes de terre, cet appareil comprend, principalement, un seau en fer-blanc de cinq litres environ de capacité, portant à la partie supérieure une hausse évasée, et à l'intérieur duquel peut être logé un panier métallique mobile et d'une légèreté aussi grande que possible.

(1) Le prix de l'appareil complet est de 13 fr. 50 ; on le trouve chez M. Digeon, constructeur-mécanicien, 17, rue du Terrage, à Paris.

C'est dans ce seau que les pommes de terre, préalablement placées dans le panier, sont descendues, et c'est par la mesure du volume d'eau que les tubercules déplacent alors que doit avoir lieu l'appréciation de la densité.

Pour éviter les erreurs qu'apporterait nécessairement à la mesure de ce volume la grande surface du liquide contenu dans le seau, MM. Aimé Girard et Fleurent ont disposé latéralement un tube de verre de 8 millimètres de diamètre intérieur, destiné à rendre l'observation plus précise ; ce tube porte un trait d'affleurement placé un peu au-dessus de l'orifice du robinet par lequel a lieu l'écoulement de l'eau. Dans le même but, ils ont donné à ce robinet une longueur très faible, en même temps qu'un bec horizontal pour atténuer les effets de la capillarité.

Enfin, pour mesurer la quantité d'eau écoulée, ils emploient un ballon jaugé dont le col porte une graduation correspondant à des richesses comprises entre 12 p. 100 et 25 p. 100 de fécule et d'autant plus grandes que la quantité d'eau écoulée est moins abondante.

En résumé, pour faire usage du féculomètre de MM. Aimé Girard et Fleurent, on opère de la façon suivante :

1° Le panier étant logé dans le seau en fer-blanc, on remplit celui-ci, jusqu'à 1 ou 2 centimètres au-dessus du robinet, d'eau prise à la température de la pièce où l'on opère ; on ouvre le robinet et on laisse écouler l'eau dans un vase quelconque, en suivant attentivement la descente du niveau dans le tube latéral ; lorsqu'on voit celui-ci se rapprocher de la ligne d'affleurement, on tourne doucement le robinet, de façon à rendre l'écoulement plus lent, et enfin, au moment précis où la ligne de courbure de ce niveau (ménisque) prend contact avec la ligne d'affleurement, on ferme brusquement le robinet ;

2° Les pommes de terre ayant été soigneusement échantillonnées, lavées, essuyées, on en pèse sur une

balance ordinaire 1 kilogramme ; pour faire l'appoint, on peut, sans inconvénient, employer un ou deux fragments;

3° Le panier est alors soulevé de façon à émerger de l'eau pour la plus grande partie, mais en restant cependant toujours à l'intérieur du seau, et dans ce panier on descend une à une, en évitant les chocs qui détermineraient la projection de l'eau au dehors, les pommes de terre qui composent le kilogramme pesé ;

4° On descend doucement le panier jusqu'au fond du seau, puis on l'agite légèrement, et d'un mouvement circulaire, de façon à faire remonter à la surface les bulles d'air entraînées ;

5° Le ballon jaugé est alors placé au-dessous du robinet, on ouvre celui-ci, et on laisse écouler l'eau déplacée par le kilogramme de tubercules, en suivant, comme lors de la première opération, la descente du niveau dans le tube latéral, et en arrêtant l'écoulement au moment précis où, dans les mêmes conditions, l'affleurement se produit ;

6° On lit alors sur le col du ballon jaugé la graduation qui correspond au niveau de l'eau ; celle-ci exprime, en centimètres cubes, le volume d'eau déplacé par le kilogramme de pommes de terre soumis à la mesure. Une table imprimée, jointe à l'appareil, donne enfin la richesse centésimale en fécule anhydre qu'indique la lecture de la graduation.

L'appareil qui vient d'être décrit est depuis cinq ans en fonctionnement dans le laboratoire de M. Aimé Girard, au Conservatoire des Arts et Métiers ; les chimistes attachés à ce laboratoire ont, à son aide, exécuté plusieurs centaines de mesures, et toujours l'essai répété deux fois sur le même kilogramme de pommes de terre a donné des nombres concordants, à 1 centimètre cube près ; on peut donc être sûr de son exactitude à 0,2 ou 0,3 p. 100 de fécule. C'est là, pour les transactions commerciales auxquelles la pomme de terre industrielle

et fourragère peut donner lieu, une approximation largement suffisante.

Table donnant la quantité de fécule p. 100 correspondant à la quantité d'eau écoulée dans le ballon.

QUANTITÉ d'eau écoulée dans le ballon.	FÉCULE p. 100.	QUANTITÉ d'eau écoulée dans le ballon.	FÉCULE p. 100.	QUANTITÉ d'eau écoulée dans le ballon.	FÉCULE p. 100.
875	27,20	897	21,20	919	15,50
876	27	898	20,90	920	15,10
877	26,70	899	20,70	921	14,90
878	26,50	900	20,50	922	14,70
879	26,10	901	20,10	923	14,50
880	25,90	902	19,90	924	14,30
881	25,50	903	19,70	925	14
882	25,20	904	19,50	926	13,70
883	24,90	905	19	927	13,50
884	24,70	906	18,80	928	13,30
885	24,50	907	18,60	929	13,10
886	24,20	908	18,50	930	13
887	23,90	909	18,20	931	12,80
888	23,70	910	17,70	932	12,60
889	23,40	911	17,50	933	12,40
890	23,10	912	17,30	934	12,20
891	22,90	913	17,10	935	12
892	22,70	914	16,90	936	11, 8
893	22,30	915	16,60	937	11, 6
894	21,90	916	16,20	938	11, 4
895	21,70	917	16,	939	11, 2
896	21,50	918	15,80	940	11, 0

III

ANALYSES DES FARINES DE BLÉ

Corps à doser :

Eau.
Cendres.
Gluten.
Débris.
Valeur boulangère.
Matières grasses.
Acidité.
Falsifications.

Réactifs :

Ether à 66°.
Alcool à 95°.
Solution $\frac{1}{2}$ décinormale de potasse.
Alcool à 70° contenant 3 grammes de potasse environ par litre.
Alcool à 70°.
Teinture de curcuma.
Solution de glycérine et glucose à parties égales.
Acide carbonique.

Dosage de l'eau. — Dans une petite fiole à fond plat, en verre de Bohême, bouchant à l'émeri, on place 5 grammes de farine ; on porte le flacon à l'étuve à 100° jusqu'à poids invariable. On a, par différence de poids, la quantité d'humidité qu'on rapporte à 100.

Dosage des cendres. — Dans une capsule de platine tarée on met 5 grammes de la farine échantillon. On porte le four à moufle au rouge sombre, on y place la capsule ; la farine brûle, se boursoufle et laisse d'abord un volumineux résidu charbonneux ; à ce moment on relève la température de façon à la porter au rouge, la masse charbonneuse continue à brûler et on n'a plus bientôt que quelques cendres blanches, généralement fondues, dont on prend le poids après refroidissement.

On peut commencer, dans ce dosage, la carbonisation sur un bec de gaz ; il faut, dans tous les cas, que cette première opération soit faite à aussi basse température que possible.

Dosage des matières grasses. — Voici comment nous opérons ce dosage. Dans un flacon bouchant à l'émeri nous plaçons 20 grammes de farine que nous recouvrons de 100 centimètres d'éther à 66° ou de benzine cristallisable et nous abandonnons quarante-huit

heures en agitant fréquemment. Finalement, nous filtrons rapidement la liqueur surnageante dans une petite fiole jaugée et nous en recueillons 50 centimètres cubes que nous évaporons dans un petit vase ou capsule de verre tarée. Le poids de matière grasse, trouvé par différence, multiplié par 10 donne la quantité p. 100.

Dosage de l'acidité. — On pèse 10 grammes de farine et on les introduit dans un flacon bouchant à l'émeri avec 50 centimètres cubes d'alcool à 95°. On abandonne quarante-huit heures en agitant fréquemment. On prélève 20 centimètres cubes de la liqueur alcoolique, on y ajoute quelques gouttes de teinture de curcuma et on titre avec une solution demi-décinormale de potasse jusqu'à ce qu'une goutte fasse virer au rouge-orangé. On note le nombre de centimètres cubes de solution employée, soit N.

Le calcul $N \times 0{,}00245 \times 25$ indiquera la quantité d'acide contenu dans 100 de farine, acidité calculée en acide sulfurique.

Solution demi-décinormale de potasse. — On la prépare en prélevant 50 centimètres cubes de la solution normale qu'on étend à un litre. Chaque centimètre cube de cette solution représente 0,00245 d'acide sulfurique.

Teinture de curcuma. — On prend un poids connu de racine de curcuma en poudre, on la lave d'abord à l'eau, puis on la sèche. On la traite ensuite, à chaud, par quatre fois son poids d'alcool et on filtre après quelques heures de contact.

Il est bon d'essayer cette teinture avec la solution demi-décinormale de potasse. Pour cela on verse quelques gouttes de teinture dans 20 centimètres cubes d'alcool et on note le nombre de centimètres cubes ou de

dixièmes de solution demi-décinormale nécessaire pour obtenir le virage au rouge-orangé. Dans la pratique des essais, on retranche ce nombre, ainsi déterminé, du chiffre trouvé dans les différents titrages avant d'effectuer le calcul précédent.

Dosage du gluten. — On commence par disposer, sur une cuvette placée au-dessous d'un robinet d'eau, un tamis en soie du numéro 40 ou 60 préalablement mouillé.

Cela fait, on place dans un bol très lourd en porcelaine $33^{gr},33$ du produit à essayer ; on verse, dans un trou pratiqué au milieu de la farine, une quantité d'eau variant, suivant les qualités, de 14 à 16 centimètres cubes d'eau, généralement 15 centimètres cubes. A l'aide d'un agitateur, on commence par délayer la farine dans cette eau ; lorsque la pâte est devenue assez consistante pour qu'on puisse la toucher du doigt, on nettoie l'agitateur avec la main droite et on malaxe la pâte de façon à y incorporer toute la farine contenue dans le bol. Si la quantité d'eau est bien choisie, la pâte obtenue est alors travaillée, roulée entre les mains pendant quelque temps sans qu'elle s'attache.

Le pâton étant obtenu, on ouvre le robinet d'eau de façon à avoir un écoulement léger ; on travaille alors la pâte en la tenant dans la main droite et en la présentant sous toutes ses faces à l'eau qui s'écoule. Le gluten se sépare, s'agglomère entre les doigts et on voit alors s'écouler une eau laiteuse, chargée d'amidon, entraînant quelquefois un peu de gluten et les débris de toute nature.

L'amidon, traversant le tamis, tombe dans la cuvette. Le gluten et les débris les plus gros, s'il y en a, restent sur la soie.

Lorsque le gluten est débarrassé de la majeure partie de l'amidon, il forme alors une masse élastique solide. On augmente l'écoulement du robinet d'eau, on ramasse

les parcelles de gluten entraînées sur le tamis et on travaille vivement, entre les mains, le morceau de gluten obtenu jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule soit débarrassée de toute trace d'amidon.

On tare un verre de montre dont le fond est légèrement enduit de vaseline, on y place le morceau de gluten obtenu et on le sèche à 105-110°. On le pèse. Le résultat trouvé, multiplié par 3, indique la proportion de gluten renfermé dans 100 de farine.

NOTA. — Pour certaines farines, farines de fabrication ancienne, farines de qualité inférieure, il est quelquefois nécessaire de faire le pâton à l'eau tiède, de le laisser reposer une heure environ et d'employer pour le malaxage de l'eau à 45°, afin de faciliter l'extraction du gluten, qui, sans ces précautions, serait parfois impossible.

Dosage des débris. — *Méthode de M. Aimé Girard.* — Dans ses *Recherches sur la composition du grain de froment*[1], M. Girard a démontré que l'enveloppe de ce grain et, par suite, les débris qu'elle fournit lors de son passage entre les cylindres ou sous les meules, ne sont pas digestibles par l'homme ; Mège-Mouriès, avant lui, avait démontré qu'à la présence de ces débris doit être attribuée la production des pains mal développés, à mie courte et grasse, à coloration grise ou même brune, à acidification rapide, dont le pain bis est le type ; de telle sorte qu'ils doivent être repoussés non seulement parce qu'ils sont inutiles à l'alimentation, mais encore parce qu'ils sont nuisibles à la qualité du pain.

Ces considérations ont amené M. Girard à rechercher un procédé précis et scientifique qui permît d'en évaluer, même dans les farines supérieures, la proportion exacte.

Pour faire cette évaluation, il faut tout d'abord sépa-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, 1884.

rer la totalité de ces débris du gluten et de l'amidon dans la masse desquels ils sont noyés ; les procédés de l'analyse ordinaire y suffisent.

L'opération est conduite de la manière suivante : 10 grammes de farine sont pesés, mis en pâton à l'aide de l'eau tiède ; le pâton abandonné une demi-heure au repos est enfin malaxé sous un filet d'eau, de la façon dont on opère, d'habitude, quand on veut extraire le gluten d'une farine.

Tous les débris, dans ces conditions, sont entraînés avec l'amidon et détachés du gluten ; tous, d'ailleurs, ont des dimensions de beaucoup supérieures aux dimensions des grains d'amidon, de telle sorte que, pour les séparer du dépôt amylacé, il suffit de passer celui-ci sur un tamis de soie très fin, du n° 220 par exemple ; sur cette soie, tous les débris se trouvent rassemblés.

Rien ne semble plus simple, ce résultat obtenu, que de les jeter sur un filtre, de les sécher et d'en déterminer le poids ; ce serait là, cependant, un mode d'appréciation injuste.

Tous, en effet, ne sont pas nuisibles à la qualité du pain : beaucoup, au cours de la fermentation et de la cuisson, restent inactifs ; tels sont les débris du péricarpe, ceux du testa et les barbes qui hérissent le sommet du grain ; ceux-là seulement ont une action fâcheuse, qui renferment d'un côté la céréaline qui fait le pain bis, gras et lourd ; d'un autre, l'huile dont le rancissement rapide donne à la farine une saveur savonneuse. Parmi ceux-ci, il ne faut compter que les sons entiers, les débris de la membrane à diastases et, enfin, les fragments du germe (fig. 70.)

Séparer ceux-ci de ceux-là est chose impossible et, pour les distinguer les uns des autres, il n'est qu'un procédé pratique, c'est le dénombrement ; c'est à ce procédé que M. Girard s'est arrêté, et c'est au microscope naturellement qu'il en a fait l'application.

M. Nachet a bien voulu, à sa demande, construire des cellules à fond quadrillé, analogues à celles que, déjà, il avait construites, en collaboration avec M. le Dr Hayem pour l'hématimétrie.

Ces cellules mesurent de 1/10 de millimètre de profon-

Fig. 70. — Débris contenus dans les farines.
a. Germes. — *b*. Barbe du blé. — *c*. Membrane à diastases. *d*. Péricarpe. — *e*. Son entier.

deur ; le fond en est divisé en carrés de 1 millimètre de côté, de telle sorte que, la cellule étant couverte d'un verre mince, chaque carré représente la projection horizontale de 1/10 de millimètre cube.

D'autre part, il a composé, par parties égales, un mélange de glycérine et de sirop cristal (glucose et dextrine) dont la densité et la viscosité sont telles que les débris y restent indéfiniment suspendus.

Séparés du gluten et de l'amidon, comme on l'a tout à l'heure indiqué, ces débris sont recueillis sur un petit filtre en soie du n° 220 ; le filtre soigneusement essoré entre des feuilles de buvard et les débris enfin logés dans un petit verre gradué où on les recouvre, suivant leur abondance, d'un ou plusieurs centimètres cubes du liquide visqueux ci-dessus indiqué. A l'aide d'une baguette de verre, on opère doucement le mélange des débris avec le liquide ; puis, lorsque la répartition de ceux-ci est parfaite, une goutte de magma est déposée sur le fond quadrillé de la cellule, étalée doucement à l'aide du couvre-objet et le tout enfin porté au microscope pour y être examiné sous un grossissement de 60 à 80 diamètres.

Portant d'abord son attention sur un premier carré, l'observateur appelle successivement les divers débris qu'il y rencontre en qualifiant individuellement chacun d'eux, tandis qu'un aide les inscrit avec exactitude ; à ce premier carré, il en fait succéder un second, et ainsi de suite jusqu'à ce que dix observations aient été recueillies. La somme des débris de chaque sorte ainsi reconnus représente le nombre qu'en contient 1 millimètre cube du mélange et, par suite, 10 milligrammes de farine si ces débris, provenant de 10 grammes de farine, ont été délayés dans 1 centimètre cube de la liqueur de glycérine-glucose. Voir ci-après le tableau d'analyses faites par M. Girard comme application de son procédé qui donne des résultats excellents.

Appréciation de la valeur boulangère des farines. — *Méthode de M. Fleurent.* — Toutes les méthodes conseillées jusqu'ici pour apprécier d'avance la qualité digestive des pains obtenus à l'aide des farines soumises à l'analyse sont défectueuses et aucune n'est capable de donner dans cette voie des résultats certains.

Les études que j'ai poursuivies depuis plusieurs années

QUALIFICATION ET DÉNOMBREMENT DES DÉBRIS CONTENUS DANS 1 GR. DE FARINE

Observations en 1895 (*blé tendre*).

TAUX D'EXTRACTION FARINES	MOUTURE AUX CYLINDRES				MOUTURE PAR MEULES	
	45 p. 100. Fleur supérieure.	60 p. 100. Farine première.	70 p. 100. Farine seconde.	80 p. 100. Farine troisième.	65 à 70 p. 100 Ardèche.	65 à 70 p. 100 Nièvre.
Débris inactifs :						
Péricarpes	1800	3700	6900	10000	4900	4700
Testa	300	1700	2400	3500	900	1400
Barbes	400	900	4500	5600	4400	6600
Total	2500	6300	13800	19100	10200	12700
Débris actifs :						
Sons entiers	Néant.	Néant.	6100	6500	700	2600
Membranes	700	3600	8200	10900	4900	4600
Germes	200	800	4200	7600	2900	2400
Total	900	4400	18500	25000	8500	9600
Total général dans 1 gr. de farine	3400	10700	32300	44100	18700	22300

sur la constitution chimique du gluten des céréales m'ont permis de baser sur cette constitution même la méthode suivante qui donne toujours des résultats certains, et, que par conséquent, indépendamment de tout amour-propre d'auteur, il serait intéressant de voir entrer dans la pratique.

Le gluten des farines de blé est formé par un mélange de deux produits principaux : l'un la gluténine, matière pulvérulente ; l'autre la gliadine, matière visqueuse, fluente, qui sert d'agglutinant aux particules de gluténine. C'est aux proportions relatives dans lesquelles ces deux produits entrent dans la constitution des différents glutens que ceux-ci doivent et leur plus ou moins grande élasticité et la façon inégale avec laquelle ils se comportent à la fermentation et à la cuisson. Un gluten très riche en gluténine est sec et cassant, il ne se soulève pas facilement et donne après la cuisson une masse compacte ; un gluten trop riche en gliadine se comporte bien à la fermentation parce qu'il est tendre ; mais à la cuisson, la gliadine se solubilise avant de se coaguler, les gaz produits pendant la fermentation s'échappent, la pâte retombe et s'étale en formant également une masse à peine poreuse et par conséquent donnant l'apparence d'un pain mal levé. L'auteur a montré que les farines qui se comportent le mieux pendant le travail complet de la panification sont celles qui possèdent un gluten dont la composition centésimale est la suivante :

Gluténine	25
Gliadine.	75

Etablir la composition centésimale du gluten contenu dans une farine de blé de façon à voir si cette composition est identique à la précédente, si elle s'en approche de très près ou s'en éloigne au contraire, c'est donc en

réalité apprécier les qualités boulangères de la farine [1].

Pour établir cette composition on opère de la manière suivante :

On prépare d'abord de l'alcool à 70° dans lequel on dissout une quantité de potasse caustique équivalente à 3gr — 3gr,5 de potasse vraie (KOH) par litre. On prend le titre exact de cette solution au moyen de l'acide sulfurique décinormal et on calcule ce titre en carbonate de potasse (CO^3K^2).

Cela fait, on extrait, à la façon ordinaire, le gluten de 33gr,33 de la farine à examiner. On place ce gluten dans un mortier, on le recouvre de la solution alcoolique potassée précédente et on triture doucement pendant quelques minutes de façon à commencer l'imprégnation de la masse élastique par la liqueur caustique. On décante ensuite le liquide en excès dans un flacon de 200 centimètres cubes environ, à large ouverture et bouchant à l'émeri ; on pilonne alors énergiquement le gluten resté dans le mortier et on en complète ainsi la pénétration par la solution alcoolique de potasse. On verse dans le flacon la masse qui commence à se désagréger et on la recouvre de la même liqueur alcaline. On s'arrange de façon à employer en tout exactement 80 centimètres cubes de cette liqueur. Puis on lave le mortier avec de l'alcool à 70° sans potasse, on verse le liquide de lavage dans le flacon, on ajoute des perles ou des fragments de verre, on bouche et on agite vivement aussi longtemps et aussi fréquemment que possible.

Dans ces conditions, sous l'action des chocs répétés, on voit la désagrégation du gluten s'opérer rapidement, et en agitant de temps en temps, en une heure, elle est

[1] Les farines des céréales, autres que le blé, ont leur gluten extractible par malaxage et se prêtent mal à la panification précisément parce que ces glutens contiennent un très grand excès de gluténine pulvérulente.

complètement terminée. On a alors entre les mains un liquide opaque, ne contenant plus de morceaux de grosseur appréciable, mais tenant au contraire en suspension la gluténine pulvérulente insoluble, et en dissolution la gliadine.

Dans le flacon même, on fait alors passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique qui a pour but, en saturant la potasse, d'aider à la séparation de la gluténine légèrement émulsionnée. On décante alors le liquide, à l'aide d'un entonnoir qui retient les perles ou fragments de verre, dans une fiole jaugée de 150 centimètres cubes (ou de 200), on lave le flacon avec de l'alcool à 70° sans potasse et on complète jusqu'au trait de jauge.

Cela fait, on filtre pour séparer la gluténine et on prélève 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée qu'on évapore à sec en terminant la dessiccation à 105°. On peut ainsi peser l'extrait obtenu qui représente la gliadine contenue dans 50 centimètres cubes de liquide, plus une certaine quantité de carbonate de potasse.

En appelant A la quantité de carbonate de potasse contenue dans un centimètre cube de la liqueur alcoolique primitive, il est facile de voir que la quantité à retrancher pour 50 centimètres cubes de la liqueur complétée à 150 sera donnée par le calcul suivant :

$$\frac{A \times 80 \times 50}{150}$$

En retranchant donc le chiffre obtenu par ce calcul du poids de l'extrait, on obtient la quantité de gliadine contenue dans 50 centimètres cubes et en multipliant ce chiffre par 9, on a la quantité de gliadine renfermée dans 100 grammes de farine.

Si on retranche ce chiffre de gliadine du chiffre qui indique la teneur en gluten pour cent, teneur déterminée à part, on a ainsi la quantité de gluténine.

On rapporte alors ces deux quantités à 100 de gluten. C'est ainsi par exemple que dans une farine contenant 7,47 p. 100 de gluten on a trouvé ce gluten constitué par

Gluténine	1,85
Gliadine	5,62

ce qui donne pour la composition centésimale de ce gluten :

Gluténine.	24,75
Gliadine	75,25

De nombreuses analyses ont permis à l'auteur d'établir que la composition centésimale du gluten des farines de blés tendres mises actuellement en vente sur le marché varie entre les limites suivantes :

Gluténine	18 à 40
Gliadine.	82 à 60

L'analyse étant ainsi faite on en tirera les conclusions d'après les règles suivantes :

1° Quelle que soit la quantité de gluten contenu dans une farine, celle-ci fournira un pain d'autant meilleur au point de vue de son développement, et par conséquent de sa facile digestion, que son gluten se rapprochera plus de la composition centésimale suivante : gluténine, 25 ; gliadine, 75 ; soit le rapport $\frac{1}{3}$.

2° Le pain fait avec une farine dans laquelle la quantité de gluténine atteint 20, et la quantité de gliadine 80 p. 100 du gluten total, soit le rapport $\frac{1}{4}$, se développe bien à la fermentation, mais s'aplatit et redevient compacte pendant la cuisson ; pour une telle farine, la quantité d'eau qu'on emploie normalement pour le travail est toujours trop élevée et la pâte ne peut être faite qu'avec un excès du produit.

3° Lorsque le gluten d'une farine atteint la composition centésimale : gluténine, 34 ; gliadine, 66 ; soit à peu près le rapport $\frac{1}{2}$, la pâte obtenue ne se développe ni à la fermentation ni au four, le pain reste compact et indigeste.

4° Si l'on admet comme type le pain fait avec la farine dont le gluten présente la composition centésimale indiquée en premier, le pain fait avec une farine dont le gluten s'écarte de 2 p. 100 au-dessus ou au-dessous de cette composition présente déjà des différences qu'un expert peut facilement apprécier.

Falsification des farines. — On falsifie généralement les farines de deux façons différentes : 1° soit par addition de matières minérales ; 2° soit par addition de fécule de pomme de terre ou de farines étrangères.

L'addition de substances minérales : sable, sulfate de chaux et de baryte, craie, chaux, alun, carbonates de soude et de magnésie, porcelaine pulvérisée, etc., se reconnaîtra facilement à la proportion des cendres trouvées. Cette proportion, pour les bonnes farines est de 0,5 à 0,6 p. 100, elle ne dépasse jamais 0,8 ou 0,9. Toutes les fois donc que des farines blanches donneront un taux de cendres plus élevé, elles seront suspectes et un examen qualitatif du produit et des cendres amènera facilement la découverte de la substance ajoutée.

Quant à l'addition de fécule de pommes de terre et de farines étrangères, c'est à l'examen microscopique qu'il faut s'adresser pour la reconnaître : les amidons contenus dans les diverses variétés de graminées sont en effet de formes et de dimensions différentes et avec un peu d'habitude on les reconnaîtra facilement lorsqu'ils sont mélangés.

Nous donnons ici dans les figures 71, 72, 73, 74 l'aspect que présentent, sur le porte-objet du microscope, à

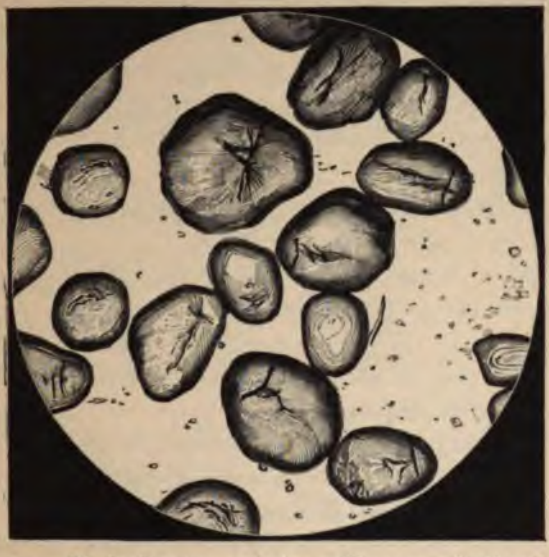


Fig. 71. — Fécule de pommes de terre. (Gross. = 180 diamètres.)

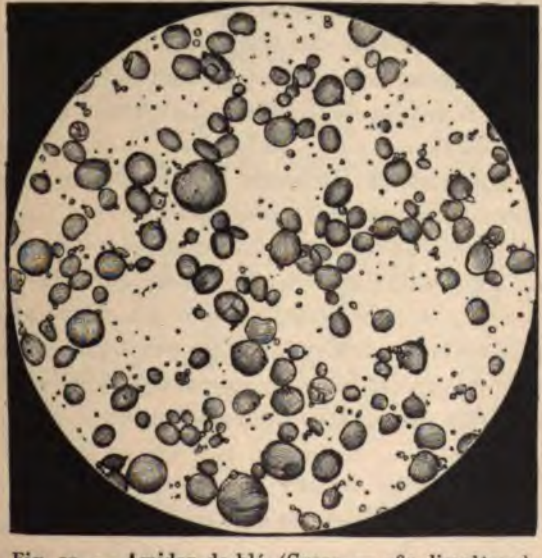


Fig. 72. — Amidon de blé. (Gross. = 180 diamètres.)

un grossissement de 180 diamètres, la fécule de pommes de terre, l'amidon de blé, l'amidon de maïs et l'amidon de riz. Ces reproductions sont dues à M. Aimé Girard.

La fécule de pommes de terre est celle qui présente les plus grandes dimensions; elle est en gros grains, ovoïdes irréguliers.

L'amidon de blé, plus petit que la fécule, a la forme de sphéroïdes de dimensions inégales.

L'amidon de maïs, de dimensions plus faibles que le précédent, est en grains de forme polyédrique.

L'amidon de riz est en grains de forme polyédrique également, mais de dimensions beaucoup plus faibles que les grains d'amidon de maïs.

Si donc, on place sur le porte-objet du microscope une petite quantité de farine et qu'on l'examine avec soin, on reconnaîtra, à l'aspect de l'amidon, si la farine est pure, et, si elle est mélangée, quelle est la nature du mélange.

On ajoute souvent, comme falsification de la farine, le produit de la mouture des féveroles. L'amidon des féveroles est en grains elliptiques un peu irréguliers, moins gros que les grains de fécule, plus gros que les grains d'amidon de blé.

Pour reconnaître la farine des féveroles on pourra employer un des procédés suivants.

On délaye la farine dans l'eau et on la laisse en contact pendant une demi-heure à une heure. On filtre au bout de ce temps, et à la liqueur filtrée on ajoute avec précaution de l'acide acétique. Si la farine contient de la farine de féveroles, on aura un précipité blanc de légumine, soluble dans un excès d'acide acétique.

On peut encore opérer de la façon suivante : on humecte d'eau l'intérieur d'une capsule de porcelaine de 11 centimètres de diamètre et on enduit les parois avec

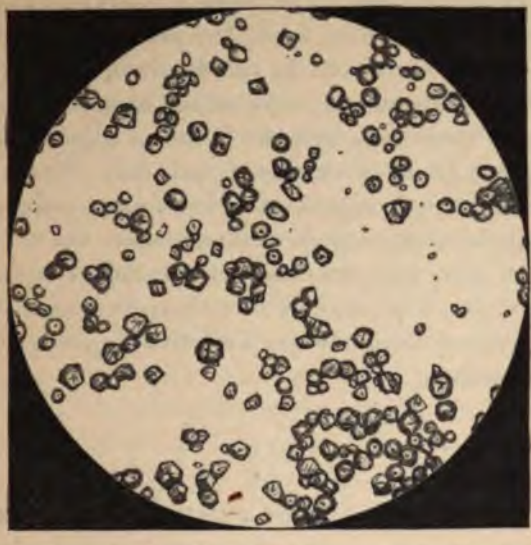


Fig. 73. — Amidon de maïs. (Gross. = 180 diamètres.)

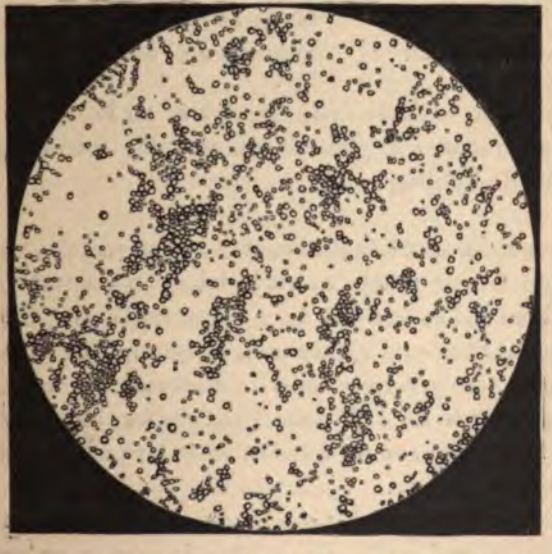


Fig. 74. — Amidon de riz. (Gross. = 180 diamètres.)

un ou deux grammes de la farine à essayer en ayant soin de n'en pas mettre au fond. On place sur ce fond une petite capsule contenant de l'acide nitrique, on recouvre le tout d'un disque de verre et on chauffe sans porter l'acide à l'ébullition. Lorsque la farine a pris une teinte jaune, sauf le bord supérieur qui doit encore rester blanc, on retire la capsule d'acide et on la remplace par une capsule contenant de l'ammoniaque. On abandonne le tout à l'air; dans ces conditions, même si la farine ne contient que 4 p. 100 de féveroles, la partie médiane prend une coloration rouge. La farine de vesce donne la même réaction.

IV

DOSAGE DE L'AMIDON DANS LES GRAINS

Réactifs :

Diastase.	Acide sulfurique.
Eau iodée.	Liqueur de Fehling.

On dose l'amidon dans les grains en le transformant préalablement en glucose qu'on titre ensuite par la liqueur de Fehling.

Préparation de la diastase. — On prend 100 grammes de malt d'orge moulu et on le laisse en contact pendant une demi-heure avec un litre d'eau tiède. On filtre, et à la liqueur filtrée on ajoute trois ou quatre fois son volume d'alcool. On précipite ainsi la diastase. On la laisse se déposer sur le fond du vase à précipiter, on décante, on jette le produit sur un filtre et on le lave complètement à l'alcool.

La diastase ainsi obtenue est conservée dans un flacon avec de l'alcool à 95°. On ne doit jamais en préparer de

grandes quantités à l'avance, car, à la longue, elle perd ses propriétés saccharifiantes.

Saccharification par la diastase. — On place 5 grammes de grain finement moulu dans un vase de Bohême avec 50 à 60 centimètres cubes d'eau et on porte à l'ébullition qu'on maintient pendant une demi-heure en remplaçant l'eau qui s'évapore. On transforme ainsi l'amidon en empois. On laisse refroidir jusqu'à 60-65° et on ajoute quelques centimètres cubes d'eau dans laquelle on a dissous un peu de la diastase préparée tout à l'heure. On abandonne le tout à l'étuve à 60-65°, après avoir versé dans le vase 60 à 80 centimètres cubes d'eau. Au bout de vingt-quatre heures, l'action de la diastase est généralement terminée. On s'en assure en prélevant une goutte du liquide qu'on place sur le porte-objet du microscope avec une goutte d'eau iodée : on ne doit plus apercevoir de coloration bleue, ce qui indique que toute la matière amylacée a disparu.

On jette alors la liqueur sur un filtre fermé par un tampon d'amiante, on lave les débris cellulosiques et azotés restés dans le filtre de façon à faire un volume de 100 centimètres cubes dans une carafe jaugée de 200 centimètres cubes. On complète le volume à 200 centimètres cubes avec une solution à 4 p. 100 d'acide sulfurique, on porte au bain-marie à 100°, on ferme la carafe au moyen d'un bouchon qu'on assujettit à l'aide d'un fil de fer et on maintient au bain-marie à 100° pendant cinq heures.

Au bout de ce temps tous les dérivés de l'amidon étant transformés en glucose, il n'y a plus qu'à refroidir et à doser celui-ci par la méthode de M. Aimé Girard, indiquée à l'analyse des matières sucrées. On opère sur 40 centimètres cubes de liqueur.

Le poids du cuivre trouvé, multiplié par 0,5121, indique la quantité d'amidon contenu dans 1 gramme de grain.

Saccharification par l'eau de malt. — Au lieu d'isoler à l'avance la diastase nécessaire à la saccharification, on peut saccharifier par l'eau de malt directement. Pour cela on ajoutera à l'empois un volume connu de cette eau 5 ou 10 centimètres cubes généralement ; mais on dosera à part en même temps ainsi qu'il a été indiqué précédemment, la quantité de matières réductibles, glucose et dextrine, contenue dans un volume égal de l'eau de malt employée.

A la fin de l'opération on retranchera du chiffre correspondant au grain, le chiffre trouvé pour le volume d'eau de malt employée.

V

DOSAGE DE LA CELLULOSE

Réactifs :

Liqueur de Schweitzer.
Acide acétique.

Le dosage de la cellulose est basé sur sa dissolution dans une liqueur, dite de Schweitzer, solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, et sur sa reprécipitation du sein de cette liqueur par l'action d'un acide faible.

Préparation de la liqueur de Schweitzer. — Nous préparons la liqueur de Schweitzer au moyen de l'hydrate de cuivre obtenu par la méthode de Péligot.

Pour préparer cet oxyde on commence par dissoudre 500 grammes de sulfate de cuivre dans un litre et demi d'eau bouillante. On étend cette solution à cinq litres et on laisse refroidir complètement. On précipite alors la liqueur par un léger excès d'ammoniaque de façon à

redissoudre le précipité formé : il faut généralement 800 à 850 centimètres cubes d'ammoniaque à 22 p. 100.

On dissout à part 360 grammes de potasse caustique dans deux litres d'eau et on verse cette solution dans la première. On abandonne jusqu'au lendemain.

On a ainsi un précipité bleu, qu'on lave d'abord par décantation, puis complètement sur un filtre. On peut le conserver humide ou le sécher à une température qui ne dépasse pas 40°.

On met ce précipité en contact avec de l'ammoniaque à 22 p. 100 et on agite fréquemment ; on ajoute de l'oxyde jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. Au bout de quelques jours de contact, la liqueur est prête à servir.

Emploi de la liqueur de Schweitzer. — Lorsque les substances dans lesquelles on veut doser la cellulose contiennent de l'amidon et des matières grasses, il faudra au préalable enlever les matières grasses par l'éther ou la benzine et l'amidon par la diastase. On enlèvera ensuite les matières résineuses et pectiques par l'ébullition avec de l'eau à 5 p. 100 de potasse pendant une demi-heure au moins. Le résidu sera lavé à l'eau et séché.

On le mettra alors en contact avec la liqueur de Schweitzer. Lorsque la cellulose sera dissoute, on filtrera sur l'amiante et on lavera le produit insoluble à plusieurs reprises avec un peu de la solution cuivrique.

Dans la solution filtrée on ajoutera, avec précaution, de l'acide acétique jusqu'à réaction acide : à ce moment la coloration devient généralement bleu verdâtre. La cellulose se précipite. On étend d'eau et on la laisse déposer jusqu'au lendemain.

On jette la liqueur claire, on lave plusieurs fois par décantation, puis finalement on filtre sur un filtre taré.

On lave complètement le précipité et on le sèche. On a, après pesée nouvelle, un poids P.

On incinère alors le produit, on le calcine et on pèse les matières minérales, soit p leur poids.

$P - p$ indique le poids de la cellulose.

VI

DOSAGE DU TANNIN

Nous donnerons ici deux méthodes de dosage des matières tannantes : l'une à cause de sa rapidité d'exécution l'autre à cause de sa précision, malgré le temps plus long qu'elle demande pour son application.

MÉTHODE AU PERMANGANATE DE POTASSE ET AU CARMIN D'INDIGO

Cette méthode est basée sur la décoloration du permanganate de potasse par le tannin en présence de l'indigo qui ne se décolore, par le réactif, que lorsque tout le tannin en a subi l'action : la fin de la réaction est indiquée par la couleur jaune clair que prend la liqueur soumise à l'essai.

Pour cet essai, il est nécessaire de préparer :

1° Une solution de tannin pur;

2° Une solution de permanganate de potasse titrée par rapport à la solution de tannin;

3° Une solution d'indigo titrée par rapport à la solution de permanganate.

Préparation de la solution de permanganate. — On pèse 10 grammes de permanganate de potasse cristallisé et on les dissout de manière à faire un litre de liqueur. On conserve cette solution à l'abri de la lumière dans un flacon bouché à l'émeri. Cette solution change de titre

pendant les premières semaines après sa préparation, mais au bout de quelque temps ce titre reste invariable. Il est donc préférable d'en préparer à la fois une grande quantité.

Préparation de la solution acide d'indigo. — On pèse 10 grammes de carmin d'indigo sec, on les additionne de 200 centimètres cubes d'acide sulfurique et on complète à un litre avec de l'eau distillée. On doit employer environ $1^{cc},5$ de solution de permanganate pour décolorer 10 centimètres cubes de cette solution. On ajoute soit de l'indigo, soit de l'acide sulfurique à 20 p. 100, à la solution ainsi préparée pour l'amener au titre voulu, si elle n'y est pas.

Préparation de la solution titrée de tannin. — On purifie du tannin à l'éther par dissolution dans l'alcool absolu ; on évapore l'alcool et on lave le résidu à l'éther anhydre. Le tannin ainsi obtenu est séché à 100 degrés. On en pèse $0^{gr},500$ qu'on dissout dans l'eau portée à l'ébullition; après refroidissement, on complète à 100 centimètres cubes.

La solution de tannin ainsi préparée ne se conserve que peu de temps, on doit la préparer à nouveau chaque fois qu'on veut titrer la solution de permanganate.

Titrage de la solution de permanganate. — Correction relative à l'indigo. — On prélève 20 centimètres cubes de la solution titrée de tannin correspondant à $0^{gr}100$ de tannin pur. On les additionne, dans un vase à précipiter de un litre, de 10 centimètres cubes de la solution d'indigo et de 500 centimètres cubes d'eau. A l'aide d'une burette, on verse, dans la liqueur ainsi obtenue, rapidement et en agitant, la solution de permanganate, le vase étant posé sur un papier blanc. On s'arrête, sans

s'occuper des teintes intermédiaires plus ou moins sales, lorsque la solution est arrivée à la teinte du jaune clair. On note le nombre de centimètres cubes de solution qu'on a dû verser. Soit N ce nombre.

D'autre part, dans un même vase de un litre, on ajoute 10 centimètres cubes de la solution d'indigo à 500 centimètres cubes d'eau et à l'aide d'une burette on verse la solution de permanganate jusqu'à disparition de la couleur bleue. On note le nombre de centimètres cubes nécessaire. Soit *n* ce nombre.

N — *n* indique le nombre de centimètres cubes de la solution de permanganate qui correspond à $0^{gr},100$ de tannin pur.

DOSAGE DU TANNIN DANS LES EXTRAITS, ÉCORCES, ETC.

Les extraits sont dissous dans l'eau de manière à compléter leur volume à un litre. On dissout 5 grammes pour les extraits solides, 10 grammes pour les extraits de moindre concentration.

Pour doser le tannin dans les écorces, on en pèse 20 grammes et on les épuise par l'eau de manière à faire un litre de dissolution.

On opère le titrage comme il est indiqué précédemment sur 20 centimètres cubes de la dissolution étendus de 500 centimètres cubes d'eau et additionnés de 10 centimètres cubes de la solution d'indigo. Si on représente par P le nombre de centimètres cubes de permanganate qu'on a dû employer, *n* représentant toujours la correction nécessaire à la décoloration de l'indigo, le calcul

$$\frac{0{,}100\ (P - n)\ 50}{N - n}$$

donnera la quantité de tannin contenu dans le litre de

dissolution correspondant à 5,10 ou 20 grammes de produit employé suivant les cas. Il sera facile de calculer la quantité pour cent.

DOSAGE DU TANNIN PAR LA MÉTHODE DE M. AIMÉ GIRARD

Ce procédé est basé sur la fixation du tannin contenu dans le liquide à examiner sur une membrane animale constituée par du tissu musculaire pur ; cette membrane est formée par la tunique médiane de l'intestin du mouton : elle sert à fabriquer les cordes harmoniques livrées aux artistes sous le nom de *ré de violon*. On trouve ces boyaux dans le commerce; mais il faut, avant de s'en servir, leur faire subir un traitement de purification.

Préparation des cordes pour le dosage du tannin. — On demandera au commerce des boyaux non encore tordus sous forme de cordes harmoniques ; ils auront été simplement séchés individuellement sur le métier et passés à l'acide sulfureux pour en assurer la conservation.

Recoupés alors sous forme de fils de $0^m,15$ de longueur environ, réunis en petits botillons, ils seront, à froid, et par simple macération, soumis à l'action de la benzine cristallisable, dissolvant qu'aujourd'hui on trouve dans le commerce à très bon compte. Trois ou quatre fois, jusqu'à ce que la benzine n'enlève plus de matières grasses, ces lavages seront répétés; puis les fils ainsi dégraissés seront exposés à l'air libre, à froid, et quand dans ces conditions ils auront abandonné la benzine dont ils étaient imprégnés, on fera succéder aux lavages à la benzine trois ou quatre lavages à l'eau distillée froide.

Sortis enfin de l'eau, gonflés par celle-ci, les fils ainsi débarrassés de tout sel soluble seront, en les déplaçant

de temps en temps pour éviter qu'ils ne collent les uns aux autres, séchés à l'air libre et à froid.

Ainsi purifiés, les fils constitués par la tunique musculaire du boyau de mouton sont prêts à être employés au dosage des composés tanniques.

On pourra employer, pour ce dosage, deux procédés distincts qui vont être décrits successivement.

Premier Procédé.

ACTION PRÉALABLE DES CORDES SUR LE JUS TANNIFÈRE, ET TITRAGE PAR LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSE

On commencera par préparer, comme il a été indiqué précédemment, une solution de permanganate de potasse dont 1 centimètre cube correspondra à une quantité connue de tannin. Cette quantité sera variable avec la richesse en tannin des liquides à analyser. Pour les extraits, les écorces, on pourra employer la solution à 10 grammes de permanganate par litre, titrée par rapport à $0^{gr},100$ de tannin pur.

Mais pour les liquides très peu riches, comme les vins et surtout les vins blancs, il faudra une liqueur de permanganate plus diluée : pour les vins de Champagne, par exemple, M. Manceau prépare une solution dont 1 centimètre cube correspond à 2/10 de milligramme de tannin pur.

On fixera donc soi-même facilement, après quelques tâtonnements, la concentration de la liqueur de permanganate suivant la nature des essais que l'on aura à faire et on en prendra le titre.

On préparera encore les solutions d'extraits et d'écorces comme il a été indiqué dans la méthode précédente en faisant un litre de dissolution.

5 grammes de cordes sèches peuvent fixer au maximum $0^{gr},200$ de tannin.

On prélèvera d'une part sur la dissolution à analyser, un volume tel qu'il contienne environ $0^{gr},200$ de tannin, (50 centimètres cubes environ) et on pèsera d'autre part $5^{gr},600$ de cordes représentant environ 5 grammes de cordes sèches.

On pourra, bien entendu, employer un volume moindre et une quantité proportionnellement moindre de cordes.

Ces cordes, mises pendant quelques heures en contact avec de l'eau distillée pour les ramollir et les gonfler, sont immergées dans le liquide contenant le tannin, placé dans un flacon bouchant à l'émeri. On abandonne le tout jusqu'à ce que le tannin soit fixé par les cordes : la fin de l'opération est indiquée lorsqu'une goutte de la liqueur ne colore plus les sels de fer.

Il faut, pour ce dosage, de vingt-quatre à quarante-huit heures, suivant la concentration du liquide en tannin.

On prélève alors, d'une part, 20 centimètres cubes de la liqueur primitive contenant le tannin et on la titre avec la solution de permanganate et l'indigo, comme il a été indiqué par la méthode précédente. Soit N le nombre de centimètres cubes décolorés.

D'autre part, on fait la même opération sur 20 centimètres cubes de la liqueur débarrassée du tannin par les cordes. Soit N' le nombre de centimètres cubes décolorés.

Si 1 centimètre cube de permanganate correspond à une quantité a de tannin,

$$(N - N')\,a$$

indiquera la quantité de tannin, calculée en gallo-tannin, que contiennent 20 centimètres cubes de la solution analysée. On rapportera facilement à un litre et à 100 parties du produit.

Second Procédé.

PESÉE DIRECTE DU TANNIN FIXÉ PAR LES CORDES

C'est le procédé employé par M. Aimé Girard pour le dosage du tannin dans les vins : il s'applique aussi bien au dosage des extraits tanniques et des jus d'écorces.

Supposons qu'il s'agisse de doser le tannin dans un vin rouge. Il faudra prendre une quantité de cordes variant entre 3 grammes pour les vins faibles, et 5 grammes pour les vins riches en matières astringentes.

On réunira un certain nombre de cordes dont le poids devra être supérieur de la moitié environ du poids que l'on voudra employer. Ces cordes étant réunies en faisceau, on coupera à l'aide de ciseaux ce faisceau au tiers de sa longueur.

Ce tiers sera pesé, mis à l'étuve et on y dosera l'humidité. On saura ainsi la quantité de matière sèche contenue dans les cordes employées.

Les deux autres tiers seront pesés, les cordes seront gonflées par l'eau et mises ensuite en contact avec 100 centimètres cubes du vin dans lequel on veut doser le tannin. Lorsque toute coloration rouge a disparu, l'opération est terminée.

On sort les cordes, on les lave à deux ou trois reprises à l'eau distillée, on les dessèche d'abord sur un verre de montre à basse température, 30° à 40°, puis on les place dans un vase taré à l'étuve à 100-102°. On les pèse ensuite ; soit p ce poids.

Or, connaissant le poids des cordes humides employées, on peut calculer leur poids à l'état sec puisqu'on sait combien elles renferment d'humidité. Soit P ce poids.

La différence p — P indiquera la quantité de tannin contenu dans 100 centimètres cubes du vin employé.

Pour les vins blancs, les extraits et les jus d'écorces, on opèrera encore de la même façon, en se conformant à ce qui a été dit précédemment. On arrêtera encore l'opération lorsque les sels de fer ne donneront plus de coloration.

Richesse des principales variétés de matières tannantes commerciales. (R. WAGNER.)

	Tannin.
Galles d'Alep	60 à 77 p. 100
— de Chine	58 à 77 —
— de Smyrne	33 à 60 —
Ecorce de jeune chêne	10,80 —
— ordinaire de chêne	6,25 —
— de pin	7,33 —
— de hêtre	2,00 —
Sumac, 1re qualité	16,50 —
— 2e —	13,00 —
	Acide cachoutannique.
Cachou de Bombay	54,4 p. 100
— du Bengale	38,2 —
— de Gambier	36 à 40 —
	Tannin.
Valonia, 1re qualité	26,75 p. 100
— 2e —	19,00 —
Bablah	14,50 —
Divididi	12,00 —
Ecorce de sycomore	16,00 —
— d'aulne	36,00 —

VII

MATIÈRES GRASSES

I. — Analyse des huiles comestibles.

Les procédés d'analyse des huiles sont nombreux, il est impossible de les énumérer tous : il n'en existe pas

d'ailleurs, actuellement, qui permette de faire, avec une exactitude scrupuleuse, l'examen des falsifications qu'on peut rencontrer dans une huile d'un type donné.

La falsification des huiles consiste généralement à ajouter, à une huile de prix élevé, des huiles de prix inférieur : c'est, en thèse générale, l'huile d'olive qu'on cherche à falsifier puisque c'est elle qui a la plus grande valeur. C'est donc, pour prendre un exemple, les falsifications de ce type que nous allons envisager.

Mais comme, généralement, une simple réaction ne permet pas de tirer une conclusion certaine sur la nature de l'huile ajoutée à une autre et qu'il est nécessaire de s'éclairer, soit par d'autres réactions, soit par la mesure de constantes physiques, avant de formuler une opinion, nous réunissons ici les données les plus certaines sur cette question de l'analyse des huiles. Ces données, puisées dans les documents du Laboratoire municipal, dans les procédés Pinchon et Cailletet, sont suivies de l'emploi de l'oléoréfractomètre Ferdinand Jean et Amagat et de l'étude des réactions de publication récente de M. Milliau.

Le chimiste trouvera ainsi, dans cette partie, les connaissances indispensables à l'examen auquel il veut se livrer : dans une question aussi délicate, où les méthodes d'analyse n'ont pas le degré de certitude qu'on est habitué de rencontrer généralement en chimie, ce n'est qu'après avoir fortement mûri son opinion par tous les moyens possibles qu'on devra la formuler. Ajoutons encore qu'ici la dégustation opérée par un expert sera le complément le plus précieux de l'information chimique.

ESSAI DES HUILES

Au Laboratoire municipal de Paris, l'essai des huiles repose sur les données suivantes :

nsité à 15° déterminée à la balance aérothermique
te plus loin;
hauffement par l'acide sulfurique;
cherche des huiles étrangères. (Réactions par l'acide
ique et par un mélange d'acides nitrique et sulfurique ;)
mps de solidification par le mercure cru et l'acide
ique. — Points de congélation.

Densité des huiles à 15°.

Huile d'amandes	0,9185
— d'arachides en coques	0,9175
— de colza	0,9145
— de coton (blanche)	0,922
— — (brune)	0,930
— de faine	0,921
— de lin	0,9325
— de cameline	0,926
— de navette d'hiver	0,9152
— — d'été	0,9164
— de noix	0,926
— d'œillette	0,925
— d'olive	de 0,9155 à 0,9175
— de sésame	0,9226

Huiles animales.

Huile de baleine de Norvège	0,9257
— — du Sud	0,927
— — américaine	0,925
— de foie de morue brune	0,928
— — — blonde	0,9254
— de pieds de bœuf	0,9142
— — de mouton	0,9187
— de suif	0,9029

gré d'échauffement par l'acide sulfurique mono-
até. — Dans un verre à pied taré, on verse 10 cen-
tres cubes d'acide sulfurique monohydraté, puis
ammes d'huile ; on agite violemment jusqu'à mélange
plet des deux liquides. On lit le thermomètre au

moment où il cesse de monter ; on retranche la température initiale et on a le degré d'échauffement.

Voici le degré d'échauffement de quelques huiles avec l'acide sulfurique de densité 1,844.

Olive verte	55°-56°
Olive de Naples	51
Arachide	62
Sésame	66
Coton	69,5o
Œillette	73
Colza	62
Pied de mouton	51,5o
Acide oléique saponifié	47,5o
Morue brune	89,5o
Baleine	63,5o-73°
Lin à froid	114,5o

RECHERCHES DES HUILES ÉTRANGÈRES; RÉACTION PAR L'ACIDE NITRIQUE

Dans un petit tube à essai on introduit volumes égaux d'huile et d'acide nitrique, on agite et on laisse reposer.

L'huile d'olive devient verdâtre, la couche inférieure reste incolore.

L'huile d'œillette devient rosée, la couche inférieure jaunâtre.

L'huile de Sésame devient rouge, la couche acide verdâtre. Avec l'acide chlorhydrique et le sucre on obtient en dix minutes une magnifique coloration rouge.

Voici une réaction qui permet de caractériser l'huile de coton dans l'huile d'olive.

On mélange dans un tube à essai 5 centimètres cubes de l'huile à essayer avec de l'acide azotique parfaitement exempt de produits nitreux (D = 1,40), on agite fortement pendant une demi-minute. On laisse reposer le mélange pendant cinq à six minutes, l'huile vient surnager l'acide. Avec l'huile d'olive pure on obtient une colo-

ıtion gris clair avec un léger reflet jaunâtre ; l'huile de oton devient brun foncé, presque noire, ressemblant à ne infusion de café.

L'huile d'olive mélangée d'huile de coton donne des nasses de plus en plus foncées, allant du jaune d'or au run en passant par l'orangé, suivant que l'huile renferme lus ou moins d'huile de coton. Cette réaction permet de léceler une addition de 5 p. 100 d'huile de coton.

RECHERCHE DE L'HUILE D'ARACHIDE DANS L'HUILE D'OLIVE

On dissout 200 grammes de potasse dans 500 grammes l'alcool à 90°.

On saponifie une petite quantité d'huile avec une partie le la solution potassique. Le mélange doit rester une demi-heure à trois quarts d'heure au bain-marie. Au bout de ce temps le mélange est abandonné dans un endroit froid (0 à + 6°).

5 p. 100 d'huile d'arachide sont accusés par le dépôt sur les parois de grumeaux cristallisés d'arachidate de potasse insoluble dans l'alcool. S'il y a une grande quantité d'huile d'arachide, le mélange se prend en masse.

L'huile d'olive pure ne donne pas de grumeaux lorsqu'on la traite comme il vient d'être dit.

Coloration des huiles par un mélange d'acide nitrique et sulfurique. — Ce mélange doit être fait à parties égales des deux acides.

Avec les huiles, ce réactif donne les colorations suivantes :

Huile de sésame.	vert pré foncé.
— olive.	jaune clair.
— lin.	rouge brun.
— amandes	fleur de pêcher.
— colza.	brun rougeâtre.
— œillette	rouge brique.

Temps de solidification. — Dans un petit ver expérience, on pèse 10 grammes d'acide azotique à 4 42° Baumé, puis 1 gramme de mercure.

Quand le mercure est dissous, on agite vigoure ment pendant trois minutes et on laisse reposer. Ap vingt minutes, on fait une nouvelle agitation d'une nute.

Si l'on a affaire à une huile solidifiable, elle se pre en une masse qui se détache facilement du verre, u heure après l'agitation.

Huile d'olive	1 heure.
— arachide	1 h. 20 m.
— sésame	3 h. 5 m.
— colza	3 h. 50 m.
Acide oléique saponifié	3 h., pâteux.
Lin	Mousse rouge, pâteux.
Pied de mouton	2 heures.
Morue brune	Pas ; rouge pâteux, mousse.
Baleine	Rouge pâteux, effervescence.
Chènevis	Pas.
Pétrole raffiné	Pas.

Point de congélation des huiles.

Huile d'olive	+ 2°
— de morue	0
— de navette	— 3,75
— de colza	— 6,25
— d'arachide	— 7
— d'amandes	— 10
— de faîne	— 17,5
— de cameline	— 18
— d'œillette	— 18
— de lin	— 27,6
— de chènevis	— 27,6

L'addition d'huile de crucifères se reconnaît par la colo ration noire que ces huiles communiquent à l'argent on les fait bouillir dans une capsule d'argent avec un pe

de potasse. Cette réaction permet de déceler 8 à 10 p. 100 d'huile de crucifères.

Reconnaissance des huiles végétales et animales. — Action du chlore. — On distingue les huiles végétales des huiles animales par l'action du chlore. Les huiles animales sont colorées en noir tandis que les huiles végétales sont légèrement décolorées. L'huile de pied de bœuf seule parmi les huiles animales ne se colore pas en noir.

PROCÉDÉ PINCHON ET MÉTHODE CAILLETET

Nous donnons, pour la recherche des falsifications de l'huile d'olive, d'après le rapport de M. Muntz, le procédé de M. Pinchon et la méthode de M. Cailletet.

Méthodes aréométriques. — Procédé Pinchon. — M. Pinchon a fait construire par M. Langlet un aréomètre thermique, à thermomètre intérieur. Cet aréomètre est gradué de telle sorte que, plongé dans une huile d'olive pure, à une température quelconque, les indications du thermomètre et celle de la tige sont toujours concordantes, c'est-à-dire que lorsque le thermomètre indique une température de 12°, la tige affleure à la graduation 12, etc.

Cet accord entre les deux lectures subsiste à toutes les températures lorsque l'huile d'olive est pure. Mais lorsque l'huile d'olive est mélangée avec des huiles étrangères, la concordance ne subsiste plus et l'écart est d'autant plus grand que la proportion d'huiles étrangères est plus forte.

Lorsque les huiles ainsi ajoutées ont une densité notablement différente de celle de l'huile d'olive, l'écart se produit même alors que les quantités frauduleusement ajoutées sont relativement peu considérables ; tel est le

cas de l'huile de sésame, de coton, d'œillette, de chènevis, etc. Mais lorsque l'huile d'olive est fraudée par les huiles dont la densité est peu différente de la sienne propre, l'écart entre les lectures simultanées de la tige thermométrique et de la tige aréométrique est si peu notable qu'il peut rester un doute sur la pureté de l'huile essayée alors même que l'addition frauduleuse est considérable. Les huiles d'arachide, de colza, de navette sont dans ce cas et leur présence dans l'huile d'olive n'est que difficilement décelée par l'aréomètre thermique.

Nous citerons quelques chiffres à l'appui de ces considérations.

		INDICATIONS : du thermomètre	de la tige
Huiles d'olive pure.	Vieille de Gênes	22°	22°
	Vieille de Nice	21°,7	22°
	de Bari (Italie)	21°,5	22°
	de Nice (1879)	21°,7	22°,3
	demi-fine (Grasse)	18°,7	18°,4
	fine de M. Pinchon	21°,5	22°,5

Ces chiffres font voir que la concordance n'est pas absolue, même lorsqu'on opère sur des huiles pures; mais la différence n'est pas grande. Elle atteint au maximum une division de l'appareil. Des différences d'une division ne peuvent donc faire conclure à l'adultération.

Examinons maintenant quelles sont les différences obtenues avec les huiles qui sont généralement mélangées avec les huiles d'olive.

	INDICATIONS du thermomètre	de la tige
Huile d'arachide surfine (Espagne)	18°,5	15°,8
Huile de sésame surfine (Jaffa)	18°,9	11°
Huile de coton épurée	28°,9	10°,5

Nous allons citer les résultats obtenus avec des mélanges d'huile d'olive pure et de proportions variables d'huiles, généralement employées à la fraude.

	INDICATIONS	
	du thermomètre	de la tige
Huile d'olive de Bari mélangée de 25 p. 100 de coton épurée	18°,1	16°,1
Même huile avec 33 p. 100 de coton épurée	18°,6	15°,8
Huile d'olive de Nice mélangée de 25 p. 100 d'huile de sésame surfine. . .	18°,3	16°,5
Même huile avec 33 p. 100 d'huile de sésame surfine.	18°,6	16°,1
Huile d'olive de Grasse mélangée de 25 p. 100 d'huile de colza épurée. . .	18°,3	18°,5
Même huile mélangée de 25 p. 100 d'huile d'arachide	18°,1	17°,2
Même huile contenant 33 p. 100 d'arachide	18°,7	17°,5
Même huile contenant 48 p. 100 d'huile d'arachide	18°,7	17°,4

Nous voyons, par ces chiffres, que l'aréomètre thermique a pu déceler la fraude dans le cas ou l'huile d'olive était additionnée d'huile de coton où de sésame à la dose de 25 p. 100 ; que le même instrument n'a pas décelé d'une manière nette la présence de 25 p. 100 d'huile de colza ou d'huile d'arachide ; que pour cette dernière huile il a fallu dépasser la proportion de 33 p. 100.

L'aréomètre Pinchon donne donc, dans certains cas, des résultats sûrs ; mais, dans d'autres, il est absolument impuissant à déceler la fraude. Il faut donc joindre un autre procédé à la méthode aréométrique. On emploie la méthode colorimétrique de M. Cailletet.

MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE DE M. CAILLETET

La méthode de M. Cailletet consiste à mélanger dans un tube quatre parties d'huile à essayer avec trois parties de réactif. Ce réactif s'obtient en dissolvant une partie de mercure dans 100 parties d'acide nitrique à 36°. On opère dans un flacon bouché. On agite vivement pendant huit à dix secondes, et on plonge dans l'eau froide. Au bout de peu d'instants, le mélange se colore, l'huile d'olive pure donne une belle nuance d'un jaune beurre pur qui persiste pendant quelque temps.

Voici les résultats obtenus avec ce réactif.

1° Huile d'olive pure de Bari. . .	Teinte vert pur.
La même avec 25 p. 100 d'huile de coton.	Teinte jaune verdâtre sa
2° La même avec 33 p. 100 d'huile épurée.	Teinte jaune sale.
3° Huile d'olive pure de Nice . . .	Belle teinte vert pur.
4° Huile d'olive pure de Nice et 25 p. 100 d'huile de sésame .	Teinte jaune sale et un p verdâtre.
5° Huile d'olive pure de Nice et 33 p. 100 d'huile de sésame surfine	Teinte jaune sale.
6° Huile d'olive pure de Grasse. .	Teinte vert pur.
7° Huile d'olive pure de Grasse et 25 p. 100 de colza épurée . .	Teinte jaune verdâtre sal
8° Huile d'olive pure de Grasse. .	Teinte jaune verdâtre sal
9° Huile d'olive pure de Grasse et 33 p. 100 d'arachide	Teinte jaune un peu ver dâtre.
10° Huile d'olive pure de Grasse et 47 p. 100 d'arachide	Teinte jaune sale un pe verdâtre.

En se servant simultanément de l'aréomètre de M. Pinchon et de la méthode colorimétrique de M. Cailletet, on

aura, d'après M. Müntz, un degré de certitude qui paraît devoir suffire aux commerçants.

OLÉORÉFRACTOMÈTRE DE AMAGAT ET FERDINAND JEAN

L'oléoréfractomètre Amagat et Ferdinand Jean est un appareil d'optique basé sur la réfraction et destiné à l'examen des huiles, du beurre, des matières grasses concrètes. Il est construit sur le principe suivant :

Un faisceau parallèle fourni par un collimateur à volet traverse une cuve fermée par des glaces parallèles ; au centre de cette cuve est disposé un prisme creux métallique fermé par deux glaces. La matière à essayer remplit le prisme ; la cuve est remplie d'une huile dite huile type.

Si la matière à essayer a le même indice que l'huile type, il est clair que le faisceau lumineux traversera le système sans déviation. Si au contraire la matière à essayer a un indice de réfraction différent, le rayon sera dévié à droite ou à gauche selon que l'indice sera plus grand ou plus petit, et cette déviation différentielle sera d'autant plus grande que la différence entre les deux indices sera elle-même plus grande. Cette déviation est lue sur un micromètre.

Une notice jointe à l'appareil contient la table de détermination des déviations trouvées par les auteurs avec les huiles pures, et avec les mêmes huiles additionnées des matières grasses étrangères dans des proportions connues [1].

MÉTHODE DE MILLIAU

Nous donnerons ici un extrait du travail publié par MM. Müntz, Milliau et Durand dans le bulletin du Minis-

(1) Cet appareil est construit par M. Jobin, successeur de Laurent, 21, rue de l'Odéon, Paris.

tère de l'agriculture (nos 1 et 2, 1895). Nous renverrons le lecteur, spécialement adonné à l'étude de ces questions, à ce document qui contient des chiffres et des indications très importantes.

Les déterminations les plus importantes à faire, lorsqu'on aura une huile à examiner seront les suivantes :

Détermination de la densité ;

Saponification et préparation des acides gras ;

Action des vapeurs nitreuses (Cailletet) ;

Saponification sulfurique.

Nous laisserons de côté : l'indice d'iode, le point de congélation, le point de fusion et de solidification des acides gras, la saturation des acides gras, la solubilité dans l'alcool absolu ; pour ces déterminations nous renverrons le lecteur au mémoire original.

1° Saponification, préparation et dosage des acides gras

Pour saponifier parfaitement l'huile d'olive, on en verse une quantité déterminée dans une capsule ; on la recouvre de deux fois son volume d'alcool à 92° ; on chauffe graduellement, et, au moment où l'alcool entre en ébullition, on verse goutte à goutte, en agitant sans cesse avec une baguette, un volume d'une solution de soude caustique à 36° Baumé égal à celui de l'huile. Dès que la masse en ébullition est devenue homogène et limpide, on ajoute de l'eau distillée chaude (vingt fois le volume d'huile employée) et on laisse bouillir pendant deux heures pour chasser tout l'alcool.

Si l'on veut seulement obtenir les acides gras, on verse dans la dissolution savonneuse, dont on a chassé tout l'alcool, une quantité suffisante d'acide sulfurique pur, dilué au dixième, jusqu'à réaction très légèrement acide.

Si les acides gras doivent être employés tels qu'ils

montent à la surface, pâteux et hydratés, on les recueille immédiatement. Si, au contraire, on doit opérer sur les acides fondus, on laisse la fusion s'achever par l'action d'une douce chaleur, en ayant soin, pour abréger la durée de l'opération, de placer sur la capsule un couvercle en porcelaine ou en verre. On décante l'eau acide à l'aide d'un siphon, on lave trois fois, à l'eau distillée chaude, et au dernier lavage on doit constater que l'eau ne rougit plus le papier de tournesol. On décante l'eau, et l'on dessèche les acides gras à 105° jusqu'au moment où leur poids reste invariable.

La fin de l'opération doit être particulièrement surveillée, pour éviter, lorsque l'acide gras est privé d'eau, la formation de vapeurs acides et les pertes qui en résulteraient.

De la proportion des acides gras on déduira la quantité de produits saponifiables contenus dans l'huile soumise à l'analyse.

2° Densité

La détermination de la densité doit être la première opération à faire dans l'analyse de l'huile d'olive. C'est une indication indispensable autant qu'utile pour le contrôle de la pureté, à la condition de ne pas perdre de vue que la densité d'une même espèce d'huile, et surtout de l'huile d'olive, peut varier dans des limites assez étendues.

Cette densité peut être prise soit par la méthode du flacon, soit par des densimètres d'un volume considérable et à échelles très fixes, soit enfin à l'aide d'une balance aérothermique : c'est à ce dernier procédé qu'il faudra donner la préférence, et c'est la seule méthode qui sera décrite ici.

Préparation de l'échantillon. — L'échantillon d'huile

à examiner peut n'être pas absolument homogène, ca l'abaissement ménagé de la température détermine l dépôt des parties concrètes. Même lorsque celles-ci son de nouveau dissoutes par l'élévation de température, i n'est pas sûr qu'elles soient bien mélangées avec la masse huileuse. Il est donc indispensable de les agiter suffisamment pour rendre le liquide parfaitement homogène.

Cette agitation doit être faite avec précaution ; si elle était trop violente ou trop brusque, de petites bulles d'air resteraient emprisonnées dans l'huile et fausseraient la densité.

L'échantillon, qu'on suppose être contenu dans une bouteille, doit être transvasé deux ou trois fois, mais de façon à ce que le liquide coule sur les parois légèrement inclinées du vase dans lequel il est versé, afin d'éviter toute introduction de bulles d'air.

Température. — On détermine la densité des huiles à la température de 15° centigrades. Mais, comme il n'est pas toujours possible d'opérer à cette température précise, on peut la prendre à une température voisine, en faisant une correction déterminée par le coefficient de dilatation de l'huile.

Pour que cette correction soit aussi faible que possible, ce qui est toujours à rechercher dans des observations exactes, il est bon d'opérer à une température se rapprochant de 15°. Il faut de plus que la salle dans laquelle on opère ait une température peu variable, et que les huiles y aient séjourné elles-mêmes un temps suffisant pour acquérir le même degré de chaleur.

Un poêle placé dans le voisinage, des brûleurs à gaz, des portes ouvertes, en un mot toute cause qui peut amener un changement de température pendant l'opération est à éviter soigneusement.

Balance aérothermique de Mohr. — La balance aérothermique (fig. 75) se compose d'un support à colonne creuse, d'un fléau, d'un plongeur ayant la forme d'un flotteur en verre et renfermant un thermomètre, d'une éprouvette à pied en verre et de poids en forme de fers à cheval.

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 75. — Balance aérothermique de Mohr.

L'un des bras du fléau de la balance porte à son extrémité un contrepoids cylindrique, dans l'axe duquel se trouve une pointe indicatrice qui se meut devant un cadran divisé.

L'autre bras est divisé en dix parties égales, numérotées de 1 à 10 ; les divisions portent des entailles en forme de coins destinées à recevoir les poids.

A la dixième division se trouve un couteau tournant son arête vers le haut et sur lequel repose un crochet auquel on suspend le plongeur par un fil de platine.

L'éprouvette en verre est destinée à contenir l'huile dont on veut obtenir le poids spécifique.

Les poids ont la forme d'un fer à cheval et sont à leur partie centrale en forme de couteau, afin de pouvoir être placés bien à fond, dans les entailles du fléau.

Quand on place le plongeur dans l'huile, il perd un poids égal au poids du volume de liquide qu'il déplace. On rétablit l'équilibre en plaçant une série de poids dans les divisions ; ils sont combinés de telle sorte que la lecture se fait très simplement. Le premier cavalier donne le décigramme, le second le centigramme, le troisième le milligramme et le quatrième le dixième de milligramme. Si le flotteur déplace par exemple 5 centimètres cubes

de liquide, lorsque l'équilibre sera rétabli de façon à ce que l'aiguille qui termine le contrepoids du levier coïncide avec le zéro du cadran, la somme des poids employés sera bien égale au poids de 5 centimètres cubes de l'huile dont on cherche la densité.

Une simple lecture suffira donc pour déterminer la densité à 15° centigrades.

Vérification de l'appareil. — Le fléau étant en place et muni du flotteur, on soulève le support de façon à que le plongeur puisse être immergé jusqu'au point supérieur de la partie tordue du fil de platine On oriente le pied de telle façon que la vis de réglage se trouve dans le même plan vertical que le fléau et du côté de la pointe. Au moyen de cette vis de réglage, on amène la pointe à coïncider avec le zéro du cadran, le fléau étant en équilibre dans l'air tranquille. On fait alors plonger le flotteur dans l'éprouvette contenant de l'eau distillée privée d'air par une ébullition préalable et ensuite refroidie.

On note la température, au bout de dix minutes d'immersion, et, au moyen des tables de densité de l'eau distillée, on s'assure que la densité indiquée par les cavaliers correspond bien à celle de l'eau distillée prise à la température de l'expérience.

Détermination de la densité. — On retire le flotteur, on enlève l'eau, on essuie parfaitement les diverses pièces, on remplit ensuite l'éprouvette d'huile en la tenant légèrement inclinée pour éviter l'introduction de bulles d'air, on fait affleurer le flotteur de même façon et, au bout de dix minutes, on procède à la lecture des poids.

Si cette densité avait été prise exactement à 15° centigrades, il n'y aurait aucune correction à lui faire subir; mais, comme cette condition n'est presque jamais remplie, on opère la correction en ajoutant 0,0007 par chaque degré

au-dessus de 15°, et en retranchant la même quantité au-dessous de 15°. Cette correction est calculée d'après le coefficient de dilatation moyen des huiles d'olive. Il n'a pas une constance absolue ; aussi la détermination de la densité est-elle d'autant plus exacte qu'elle se fait à une température plus rapprochée de 15° centigrades.

On peut d'ailleurs déterminer le coefficient de dilatation d'une huile en prenant ses densités D, D′ à deux températures différentes, t, t', la correction à faire pour un degré étant égale à

$$\frac{D - D'}{t' - t},$$

D étant la densité prise à la température la plus basse t.

Huiles d'olive comestibles. — La densité varie entre 0,915 et 0,918, avec une moyenne comprise entre 0,916 et 0,917.

3° Action des vapeurs nitreuses (Cailletet).

Mode opératoire. — On verse dans un tube à essai de 10 centimètres de long sur $2^{cm},5$ de diamètre (fig. 76), 20 grammes de la matière grasse à analyser et six gouttes d'acide sulfurique pur à 66° Baumé ; on agite pendant une minute en secouant vivement. On ajoute ensuite neuf gouttes d'acide azotique pur à 40° Baumé, et l'on agite encore une seconde fois pendant une minute. On plonge le tube dans un bain-marie dont l'eau est préalablement portée à l'ébullition et au-dessus duquel est placée une plaque métallique percée de trous, ayant un diamètre un peu supérieur au diamètre extérieur du tube, et inférieur au diamètre de la partie évasée de l'orifice du tube. Ce dernier peut donc plonger dans l'eau bouillante, sans risque d'immersion.

(Cette forme de bain-marie nous servira chaque fois que nous aurons à chauffer au bain d'eau.)

On laisse le tube exactement cinq minutes dans l'eau bouillante. A la sortie, on le place dans un bain d'eau froide, maintenu à l'aide de quelques fragments de glace entre 8 et 10° centigrades. On retire au bout de deux heures, et l'on observe l'état de la masse. On peut également noter avec utilité, mais sans leur attribuer une trop grande importance, les diverses colorations obtenues : 1° après addition de l'acide sulfurique ; 2° après addition de l'acide azotique ; 3° à la sortie du bain-marie ; 4° après le refroidissement de la masse. La coloration obtenue après addition de l'acide sulfurique et agitation de la masse varie, pour les huiles d'olive, depuis le vert clair jusqu'au vert foncé et même jusqu'au vert brun.

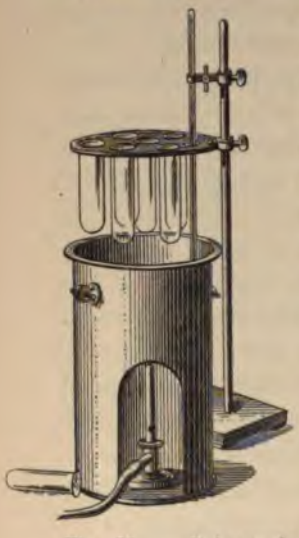


Fig. 76. — Bain-marie pour l'essai des huiles.

Après addition de l'acide azotique et agitation, les teintes varient du vert gris jusqu'au gris brun.

Après ébullition, la teinte de la masse est généralement d'un jaune qui va du jaune couleur beurre fondu, jusqu'au jaune foncé. (Lorsque les huiles d'olive contiennent des huiles de graines, l'aspect de la masse à la sortie du bain-marie est généralement brun rougeâtre.)

Le gâteau, après refroidissement et solidification a l'aspect du beurre frais.

En ce qui concerne les huiles comestibles ce procédé, sauf dans quelques cas très restreints, est susceptible de donner d'utiles indications. Une huile qui ne se solidifie

s, sera donc déclarée suspecte et soumise à un examen
ıs approfondi.

Une huile se solidifiant ne sera pas de ce seul fait
clarée pure, car de faibles additions d'huiles de graines
mestibles n'empêche pas la solidification.

4° Saponification sulfurique

Pour mesurer l'élévation de température, produite par
ıgitation de l'huile avec un volume déterminé d'acide
ılfurique, on opère suivant les indications de M. Mau-
ıené, sauf quelques légères modifications de détail :

On prend un verre à expérience de forme conique
'une contenance de 150 centimètres cubes ; on y verse
o grammes du corps gras à analyser, dont on note la
empérature ; on laisse ensuite écouler dans la masse
o centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° Baumé et
la même température que l'huile. (La pointe de la pipette
oit être située à 1 centimètre environ au-dessus de la
ouche d'huile.)

On mélange rapidement les deux liquides pendant une
minute à l'aide d'un agitateur. On plonge le réservoir
l'un thermomètre de précision dans la couche supérieure
de la masse, on tourne lentement jusqu'au moment où la
colonne mercurielle atteint son maximum de hauteur.
La différence entre la température finale de la masse et
a température initiale de l'huile donne l'échauffement
bsolu.

On répète la même opération avec 50 grammes d'eau
istillée à la même température que l'huile et 10 centi-
ıètres cubes du même acide sulfurique ; on note l'élé-
ation de température de l'eau. Mais il faut agiter dès le
ébut avec le thermomètre lui-même et suivre la marche
e la colonne mercurielle dont on note le point culminant.

En multipliant par 100 l'échauffement absolu de l'huile

et en divisant le produit par l'élévation de température de l'eau, on obtient un quotient qui représente la saponification sulfurique relative à l'huile.

Ce procédé a l'avantage de donner des résultats à peu près constants, même avec des acides de titres légèrement différents d'une opération à l'autre, pourvu, bien entendu, que la même opération, qui comprend les deux déterminations de l'huile et de l'eau, soit faite avec le même acide.

Huiles comestibles. — Lorsque les huiles comestibles ont été privées d'eau et filtrées, elles donnent une élévation de température absolue de 30 à 35° centigrades et relative de 85° à 95° centigrades. On pourra donc déclarer suspecte une huile dont la saponification sulfurique sera supérieure au maximum indiqué.

Un résultat normal ne sera pas un indice absolu de pureté, puisque certaines huiles ne donnent que 30° centigrades, et qu'en les additionnant de 10, 20, 30 p. 100 d'huile d'arachide (dont l'échauffement à la saponification est égal à 46° centigrades) on obtient 31,6, 33,2, 34,8, résultats inférieurs à ceux fournis par certaines huiles d'olive pures.

RECHERCHE DE L'HUILE D'ARACHIDE

L'huile d'arachide de bonne qualité est douce et possède une légère saveur de noisette et une odeur agréable, aussi est-elle très usitée dans le coupage des huiles d'olive. C'est certainement une des huiles les plus difficiles à reconnaître lorsqu'elle est introduite en faibles proportions dans l'huile d'olive.

L'acide arachidique qui la caractérise représente à peine 5 p. 100 du poids total des acides gras.

Donc, en opérant sur 10 grammes d'huile d'olive con-

tenant 10 p. 100 d'arachide, on trouvera seulement, en ne tenant pas compte des pertes inévitables, 5 centigrammes d'acide arachidique, dont il faudra prendre exactement le point de fusion.

Propriétés. — 1° Densité à + 15° : huile d'arachides en coque, 0,9175 ; huile d'arachides décortiquées, 0,921 ; acides gras, 0,9024 ;

2° Action des vapeurs nitreuses : pas de solidification, couleur rouge noirâtre ;

3° Saponification sulfurique ; absolue, 46° ; relative, 127° ;

4° Indice d'iode : 97 ;

5° Congélation de l'huile : — 1° ;

6° Fusion des acides gras : 31° ;

7° Solidification des acides gras : 28° ;

8° Saturation : 17,82 ;

9° Solubilité dans l'alcool absolu : 66 p. 1000.

Acide arachidique. — Indépendamment des caractères ci-dessus indiqués, le procédé le plus sûr pour reconnaître l'arachide consiste à isoler l'acide arachidique.

Voici comment on opère dans le cas d'une huile suspecte de mélange avec de l'huile d'arachide. On saponifie 10 grammes d'huile par les moyens indiqués, et lorsque tout l'alcool a été chassé, on rend le savon insoluble par une addition de 100 centimètres cubes d'eau salée (chlorure de sodium pur) à 18° Baumé.

Après refroidissement, on soutire la lessive sous-jacente, on lave encore une fois avec la même quantité d'eau salée et, après deuxième élimination, on dissout à chaud, dans l'eau distillée, la masse savonneuse purifiée.

D'autre part on fait dissoudre, dans une fiole de Bohême de 500 centimètres cubes, 10 grammes d'acétate de plomb neutre et pur dans 250 centimètres cubes d'eau

distillée; on verse lentement et en agitant sans cesse la masse savonneuse dans cette solution pour précipiter le savon plombique; on refroidit sous l'eau courante en donnant au flacon incliné un mouvement de rotation qui fixe le précipité sur les côtés.

Quand le flacon est parfaitement froid, on décante le liquide limpide, et l'on s'assure, par un essai à l'acétate de plomb, qu'il ne contient plus de savon. On lave rapidement le précipité à l'eau bouillante, et, quand le lavage est terminé, on décante une dernière fois, on rince avec de l'alcool et l'on ajoute 150 centimètres cubes d'éther redistillé à 66° Baumé.

On fixe le flacon dans un condenseur à reflux, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'oléate de plomb soit dissous, et que la portion insoluble soit en poudre impalpable. On refroidit à 15° par les moyens qui viennent d'être indiqués, et l'on s'assure que le refroidissement est bien complet, l'éther dissolvant partiellement à chaud les sels de plomb à acides gras concrets. On répète deux fois cette opération avec 100 centimètres cubes d'éther par lavage.

Pour décanter facilement, il suffit de placer le flacon d'Erlenmeyer sur un valet avec une inclinaison suffisante.

Après avoir décanté une dernière fois l'éther, on verse de l'eau distillée et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, de façon à remplir à peu près le flacon. On chauffe jusqu'au moment où la décomposition est complète. On refroidit à la température de 8 à 10°; les acides gras réunis à la partie supérieure et rétrécie du flacon se solidifient complètement et forment un petit gâteau dur.

On peut alors facilement décanter les eaux de lavage, laver une première fois avec de l'eau légèrement acidulée et trois fois ensuite avec de l'eau distillée, afin d'enlever toute trace de chlorure de plomb.

Les acides gras placés dans une petite capsule sont mis à l'étuve à 105° pour chasser l'humidité. Après refroidissement, le gâteau d'acides concrets doit être assez dur, car, s'il était mou, il contiendrait encore de l'acide oléique, qui empêche, même en faible proportion, la cristallisation de l'acide arachidique.

On dissout la masse placée dans un flacon, dans 20 centimètres cubes d'alcool à 90°, on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique et l'on refroidit à + 15° centigrades.

Si l'huile d'olive est pure, après refroidissement la masse reste généralement limpide ; si elle contient de l'huile d'arachide, elle laisse déposer d'abondants cristaux d'acide arachidique. On fait alors deux lavages avec 20 centimètres cubes chaque fois d'alcool à 90°, puis trois lavages avec 20 centimètres cubes chaque fois d'alcool à 70°, dans lequel l'acide arachidique est complètement insoluble. Le lavage est terminé lorsque quelques gouttes évaporées ne laissent plus de résidu.

On chauffe alors légèrement et l'on traite par l'alcool absolu et bouillant.

Après filtration, on porte la solution alcoolique à l'étuve à 100° jusqu'au moment où le poids reste invariable.

On détermine alors le point de fusion de l'acide par un des procédés connus. Pour obtenir le point de fusion réel (74°), il faudrait faire encore une ou deux cristallisations, mais il est parfaitement suffisant de constater que le point de fusion du résidu dépasse 70°, pour être certain qu'on se trouve en présence de l'acide arachidique.

On peut déterminer quantitativement le mélange, sachant que l'huile d'arachide pure contient 4,5 p. 100 d'acide arachidique.

En résumé, voici les caractères qui permettent de reconnaître l'huile d'arachide dans l'huile d'olive :

1° L'action des vapeurs nitreuses (Cailletet) ne donne pas une solidification nette ;

2° La densité, l'indice d'iode et la saponification sulfurique sont plus élevés ;

3° On constate la présence de l'acide arachidique, qui est caractéristique.

RECHERCHE DE L'HUILE DE COTON

L'huile de coton extraite de la graine du cotonnier d'Amérique ou d'Egypte a envahi depuis quelques années le marché européen. Par son odeur et sa saveur presque nulles, elle constitue un produit d'addition de premier ordre, et est employée fréquemment pour cet usage dans l'adultération des huiles d'olive, du beurre (margarine de coton) et du saindoux.

On peut aujourd'hui retrouver facilement cette huile, dont la recherche dans les matières grasses paraissait naguère impossible.

Propriétés. — 1° Densité à 15° : huile, 0,922 ; acides gras, 0,9097 ;

2° Action des vapeurs nitreuses : pas de solidification ;

3° Saponification sulfurique : absolue, 52 ; relative, 144 ;

4° Indice d'iode : 105 ;

5° Point de congélation : démargarinée — 8° ; non démargarinée + 1°,5 ;

6° Fusion des acides gras : 36° à 37° ;

7° Solidification des acides gras : 35° ;

8° Saturation : 18,17 ;

9° Solubilité dans l'alcool absolu : 62 p. 1000.

Réaction caractéristique. — Outre ces caractères dont quelques-uns permettent de soupçonner la présence de l'huile de coton dans l'huile d'olive, il y a une réaction caractéristique sur laquelle on doit surtout s'appuyer.

Pour cette dernière, deux méthodes ont été proposées, l'une par M. Becchi, et l'autre par M. Milliau.

Ces procédés, qui offrent une certaine analogie à première vue et paraissent basés sur la même réaction, diffèrent notablement, et comme précision et comme sensibilité.

Le procédé de M. Becchi, dans lequel l'azotate d'argent réagit directement sur les huiles, a l'inconvénient de pouvoir faire rejeter comme falsifiés des produits absolument purs.

Il résulte, en effet, des expériences faites à l'Institut national agronomique, ainsi que dans divers laboratoires, que ce procédé donne des indices de falsification, même avec certaines huiles d'olive dont la pureté ne peut être mise en doute.

Il suffit d'ailleurs de se reporter aux études faites au sujet de l'oxydation pour prévoir ce résultat, puisqu'on a constaté que, dans certains cas, il était difficile de purifier la matière grasse de toute impureté, même en opérant sur les produits de saponification dérivant de l'huile préalablement rectifiée.

Indépendamment des éléments qui se forment par oxydation, pour se dédoubler à leur tour en produits nouveaux, de plus en plus oxydés, depuis l'acide oxyoléique jusqu'aux acides acétique, formique et carbonique, n'a-t-on pas vu toutes les difficultés que présente, dans certains cas, l'élimination d'autres produits, tels que le soufre, le fer, etc.

Traitées par le procédé Milliau, procédé dans lequel on fait agir l'azotate d'argent, non pas sur l'huile elle-même, mais sur les produits de saponification qui en dérivent, les huiles d'olive additionnées de coton donnent une coloration noire caractéristique ; les huiles d'olive pures, quelle que soit leur provenance, ne donnent aucune réaction. C'est donc à ce dernier procédé qu'il faut avoir recours.

Mode opératoire. — Dans une capsule en porcelaine de 250 centimètres cubes, on chauffe 15 centimètres cubes de l'huile à analyser, jusqu'à 110° environ; on verse alors lentement un mélange de 10 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 36° Baumé et de 10 centimètres cubes d'alcool à 90°. Dès que la masse en ébullition est devenue limpide et homogène, on ajoute 150 centimètres cubes d'eau distillée chaude, et l'on continue à chauffer pour chasser l'alcool.

On déplace alors les acides gras par de l'acide sulfurique au dixième, jusqu'à très légère réaction acide. Dès que la séparation est complète, on recueille à l'aide d'une petite cuiller de platine ou d'argent, d'une contenance de 6 à 7 centimètres cubes, même quantité d'acides gras émulsionnés et *non fondus* (précaution très importante, les produits aldéhydiques de l'huile de coton étant solubles dans l'eau). On verse les acides gras pâteux dans un tube à essai de $2^{cm},5$ de diamètre et de 9 centimètres de long. On les lave trois fois, chaque fois avec 10 centimètres cubes d'eau distillée *froide*, on fait égoutter l'eau, en retenant le corps gras à l'aide de la cuiller ; on ajoute alors 15 centimètres cubes d'alcool éthylique à 92°, on dissout les acides gras dans l'alcool par agitation, et l'on verse finalement 2 centimètres cubes d'une liqueur d'azotate d'argent à 3 p. 100. On place le tube à l'abri de la lumière dans le bain-marie indiqué plus haut (fig. 76), on chauffe jusqu'à 90° centigrades, on laisse évaporer environ le tiers de l'alcool, on le remplace par 10 centimètres cubes d'eau distillée chaude, et l'on continue à chauffer quelques instants.

On observe alors la coloration des acides insolubles qui surnagent : *La présence de l'huile de coton détermine un précipité d'argent métallique qui colore en noir les acides gras.*

Les produits de saponification de l'huile d'olive pure ne

sont pas colorés par ce traitement, qui est assez sensible pour déceler très nettement 2 à 3 p. 100 d'huile de coton.

Comme il a été dit plus haut, il est très important d'opérer sur les acides gras non fondus, car on constate que les lavages répétés éliminent tous les produits aldéhydiques qui déterminent la réaction. D'ailleurs, en exposant les acides gras hydratés de l'huile de coton à l'action d'une douce chaleur, on peut séparer la partie aqueuse et constater qu'elle donne elle-même le précipité caractéristique.

Lorsque la proportion d'huile de coton dépasse 15 p. 100 environ, la partie aqueuse, placée au-dessous des acides gras, se trouve elle-même colorée en jaune à la sortie du bain-marie.

La saponification préalable, appliquée à la recherche de la falsification des matières grasses, constitue une méthode nouvelle, à laquelle on peut avoir recours en toute confiance dans l'analyse des huiles comestibles ou industrielles, car elle a pour effet non seulement de donner aux réactions une extrême sensibilité, mais aussi de les rendre plus nettes et plus précises.

Le traitement des acides gras ramène sensiblement toutes les huiles au même type, tout en opérant la meilleure des filtrations, et en éliminant diverses impuretés : matières mucilagineuses, glucosides, etc.

Toutefois, lorsqu'on obtient le précipité caractéristique, il est bon, par surcroît de précaution, de s'assurer que la coloration noire est bien due à la présence de l'huile de coton, en opérant une rectification du corps gras, car certaines huiles industrielles, et surtout celles de Tunisie, donnent quelquefois, si elles n'ont été épurées par les fabricants, une teinte grisâtre, qui pourrait laisser naître quelques doutes sur la pureté du produit.

Avec un mélange à 5 p. 100 d'huile de coton, la réaction est absolument caractéristique, et la partie liquide

des acides gras qui surnage dans le tube est *fortement colorée.*

Il ne faut donc pas attacher une trop grande importance à la teinte légèrement grise que peuvent prendre quelquefois les acides concrets dans les parties exposées à l'air ou placées contre les parois du tube. Ce phénomène doit être attribué soit à l'action de la lumière, soit à une rectification imparfaite.

En résumé, la présence de l'huile de coton est indiquée dans l'huile d'olive :

1° Par l'action des vapeurs nitreuses qui ne donne pas une solidification nette ; 2° par l'indice d'iode qui est plus élevé ; 3° par la coloration caractéristique des acides gras avec le nitrate d'argent.

RECHERCHE DE L'HUILE DE SÉSAME

L'huile de sésame est employée comme huile alimentaire, soit pure, soit mélangée à l'huile d'olive ; les qualités secondaires sont utilisées par l'industrie.

L'huile comestible récemment préparée possède une saveur douce et agréable.

Elle a l'inconvénient de s'altérer assez rapidement.

Propriétés. — 1° Densité à 15°, 0,923 ; préparé à chaud, 0,924 ; sésame du Levant, 0,9265 ; acides gras, 0,9085 à 0,9095 ;

2° Action des vapeurs nitreuses : masse liquide ;

3° Saponification sulfurique absolue : 54 ; relative : 1 50

4° Indice d'iode : 104 ;

5° Congélation : — 5° ;

6° Fusion des acides gras : 26° ;

7° Solidification des acides gras : 22° ;

8° Saturation : 17,70 ;

9° Solubilité dans l'alcool absolu : 41 p. 1000.

Réaction caractéristique. — La couleur rouge obtenue en traitant par l'acide chlorhydrique sucré les acides gras de l'huile neutralisée est caractéristique et permet de retrouver l'huile de sésame dans les autres huiles (procédé Camoin).

Avant les nouvelles recherches de M. Milliau, on opérait directement sur l'huile et l'on s'exposait ainsi aux plus regrettables erreurs ; certaines huiles d'olive parfaitement pures, d'Algérie, de Provence, de Molfetta, de Bitonto, donnèrent fréquemment la coloratien rose ou rouge et furent rejetées comme falsifiées.

Il est indispensable, quand on procède à cette recherche, d'opérer sur les produits de saponification, le traitement direct sur l'huile ne devant être fait qu'à titre d'essai préliminaire. S'il ne donne aucune coloration rose ou rouge, on peut être assuré que l'échantillon analysé ne contient pas d'huile de sésame ; si, au contraire, on obtient la réaction indiquée, on contrôle le résultat en procédant comme il est dit ci-dessous.

Une huile qui, après avoir donné la coloration rouge par le traitement direct, ne fournit plus les mêmes indications en opérant sur les acides gras, ne contient sûrement pas de l'huile de sésame.

Procédé Milliau. — On saponifie 15 centimètres cubes de la matière grasse à examiner, par 10 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 36° Baumé additionnés de 10 centimètres cubes d'alcool à 90°. Dès que la masse en ébullition est devenue limpide, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau distillée chaude, on laisse bouillir pour chasser l'alcool, et l'on déplace les acides gras par l'acide sulfurique au dixième. On les recueille dès qu'ils montent à la surface, à l'état pâteux, on les lave en les agitant deux fois dans un tube à essai avec 15 centimètres cubes d'eau distillée froide, on égoutte, et

l'on place les acides gras dans une étuve chauffée à 105°. Lorsque la majeure partie de l'eau est éliminée, et qu'ils commencent à fondre, on les verse sur leur demi-volume d'acide chlorhydrique pur, dans lequel on vient de dissoudre à froid et jusqu'à saturation du sucre blanc finement pulvérisé ; on agite vivement le tube à essai.

La présence de l'huile de sésame est toujours nettement indiquée par la coloration rose ou rouge que prend la couche acide. Les autres huiles laissent l'acide incolore ou lui communiquent une teinte jaunâtre.

Cette réaction, d'une extrême sensibilité, permet de reconnaître sûrement la présence de l'huile de sésame dans l'huile d'olive.

Il est à remarquer que la matière colorante rouge de l'huile de sésame vire au jaune par l'action des alcalis et reprend sa couleur primitive sous l'action des acides.

En résumé, les caractères qui permettent de reconnaître la présence de l'huile de sésame dans l'huile d'olive sont les suivants :

1° Densité trop forte ;

2° Solidification imparfaite par le réactif Cailletet ;

3° Saponification sulfurique élevée ;

4° Indice d'iode dépassant le maximum admis ;

5° Coloration caractéristique des acides gras en présence de l'acide chlorhydrique sucré.

RECHERCHE DE L'HUILE D'ŒILLETTE

L'huile d'œillette est d'un jaune d'or se décolorant rapidement par l'action de l'air et de la lumière.

Sa saveur est douce et agréable, aussi servait-elle autrefois au coupage de l'huile d'olive.

Bien que cette adultération soit devenue plus rare, elle se présente encore quelquefois.

Les qualités secondaires sont utilisées dans l'industrie. L'huile d'œillette est très siccative.

Propriétés. — Densité à 15°, 0,925 ; acides gras, 0,9082 ; 2° Action des vapeurs nitreuses : pas de solidification ; 3° Saponification sulfurique : absolue, 80° ; relative, 222° ; 4° Indice d'iode : 133 ; 5° Congélation de l'huile : — 18° ; 6° Fusion des acides gras : 20°,5 ; 7° Solidification des acides gras : 16° ; 8° Saturation : 18,13 ; 9° Solubilité dans l'alcool absolu : 45 p. 1000.

Réactions caractéristiques. — L'huile d'olive additionnée d'huile d'œillette, même dans la proportion de 10 p. 100, ne se solidifie pas par l'action des vapeurs nitreuses.

L'indice d'iode de l'huile d'œillette étant très élevé, la moindre addition augmente considérablement l'indice d'iode de l'huile d'olive adultérée. A 10 p. 100, il atteint déjà ou dépasse 90°.

Le point de congélation de l'huile peut nous donner dans ce cas d'utiles indications, l'huile d'œillette ne se congelant qu'à — 18°.

Les propriétés siccatives de l'œillette peuvent aussi être utilisées pour déceler sa présence dans un mélange.

RECHERCHE DE L'HUILE DE COLZA

L'huile de colza possède une odeur légèrement piquante et une saveur spéciale qui la rendent peu apte à l'adultération des huiles comestibles.

C'est donc surtout au point de vue de la falsification des huiles d'olive industrielles qu'il convient de l'étudier.

On a constaté dans cette huile la présence du soufre, qu'on décèle généralement en saponifiant la matière grasse par la potasse caustique dans une capsule d'argent.

Cette dernière ne tarde pas à noircir si l'échantillon à examiner contient de l'huile de colza.

Il est à remarquer que certaines huiles de colza ne donnent pas cette réaction, surtout lorsqu'elles ont été épurées par la soude caustique, et que d'autre part on peut rencontrer, suivant les provenances, des huiles d'olive pures contenant des traces de soufre et communiquant par ce traitement une teinte brunâtre à la capsule. C'est donc avec la plus grande circonspection qu'il faudra utiliser cette réaction, dont les résultats devront être contrôlés par d'autres caractères plus probants.

Propriétés. — 1° Densité à 15° : huile, 0,9145 ; acides gras, 0,8988 ;

2° Action des vapeurs nitreuses : pas de solidification ;

3° Saponification sulfurique : absolue, 48° ; relative, 133° ;

4° Indice d'iode : 99 ;

5° Congélation de l'huile : — 6°,5 ;

6° Fusion des acides gras : 17° ;

7° Solidification des acides gras : 16° ;

8° Saturation : 16,49 ;

9° Solubilité dans l'alcool absolu : 20 p. 1000.

Réactions caractéristiques. — Une solution potassique traitée à chaud par l'huile de colza non épurée noircit par l'acétate de plomb, et rougit par le nitro-cyanure de potassium.

Une spatule d'argent employée comme agitateur pendant la saponification à l'alcool telle que nous l'avons indiquée, noircit très sensiblement lorsque l'huile d'olive contient de l'huile de colza. (L'huile d'olive pure donne

quelquefois la même réaction, mais avec une intensité beaucoup plus faible.)

L'action des vapeurs nitreuses, ainsi que les points de fusion et de solidification des acides gras, peuvent donner de bons indices dans la recherche de cette adultération.

II. — Analyse des beurres

MÉTHODE DE M. MÜNTZ

Nous ne pouvons mieux faire que de donner ici la reproduction du travail publié à ce sujet par M. Müntz.

La méthode préconisée par ce savant pour la recherche des falsifications est délicate ; les opérations analytiques doivent être exécutées avec tous les soins indiqués par l'auteur ; nous ne pourrions donc que déflorer le sujet en essayant d'en faire un résumé dont la lecture serait sans résultat pour le chimiste.

Les procédés propres à reconnaître l'addition, au beurre naturel, de graisses d'origine animale ou végétale peuvent se diviser en deux catégories.

La première comprend les méthodes empiriques, qui mettent quelquefois sur la voie de la fraude et qu'on aurait tort de rejeter. Il ne faut cependant leur attribuer que la valeur qu'elles ont en réalité ; on doit se borner à s'aider des soupçons qu'elles peuvent éveiller, à suivre la piste sur laquelle elles peuvent mettre ; leurs indications seront toujours contrôlées.

La seconde catégorie comprend les méthodes qui reposent sur des caractères spécifiques et définis, tenant à la composition chimique et aux propriétés physiques, et qui offrent une constance tout au moins relative, sur laquelle l'expert peut s'appuyer pour certifier la pureté ou la fraude.

I

Parmi les méthodes empiriques, il faut citer celles qui tiennent aux caractères organoleptiques ; l'odeur, la saveur, l'aspect peuvent dans quelques cas fournir d'utiles renseignements. En chauffant les beurres soupçonnés, ces caractères s'accentuent ordinairement, surtout l'odeur.

1° ODEUR DE LA FUMÉE

La fumée qui se produit lorsqu'on éteint subitement le beurre allumé possède souvent une odeur de suif lorsque la margarine est mélangée au beurre.

L'opération se fait de la manière suivante :

Quelques centimètres cubes de beurre fondu sont versés dans une petite capsule ; on y immerge une mèche de coton dont un bout qui ressort, est allumé. C'est une véritable petite lampe à huile.

Lorsque le beurre, montant par capillarité, brûle depuis quelques minutes au bout de la mèche, on souffle brusquement pour éteindre la flamme et l'on place sur la mèche un large tube à essai qui se remplit de vapeurs. On porte alors aussitôt le tube à essai à ses narines et l'on aspire fortement. L'odeur prononcée de suif brûlé est souvent une indication de la présence de margarine.

Cet essai est facile et rapide, on aurait tort de le négliger ; il ne faut pas lui attribuer toutefois plus de valeur qu'il n'en a en réalité.

Les experts devront s'exercer à distinguer l'odeur des beurres purs auxquels ils auront ajouté eux-mêmes des quantités connues de margarine.

2° EXAMEN MICROSCOPIQUE

L'échantillon de beurre, aussitôt arrivé au laboratoire, ›it être examiné au microscope ordinaire et ensuite au icroscope polarisant.

Dans le beurre naturel, la matière grasse affecte tou- ars la forme de globules arrondis. Certaines margarines introduisent des cristaux que l'on remarque surtout à lumière polarisée, dans laquelle ils se présentent sous rme d'aiguilles étoilées très brillantes.

Ce mode d'investigation, recommandé depuis long- mps et par beaucoup d'auteurs doit être appliqué au urre en nature aussitôt qu'on le reçoit.

Il permet quelquefois de déceler certaines margarines imales ; mais, dans de nombreux cas, principalement été, où les cristaux fondent souvent, il est en défaut. uoi qu'il en soit, il ne doit pas être négligé.

Il convient de faire plusieurs préparations avec des rcelles de beurre prises en différents points de l'échan- lon.

On écrase doucement sur la lame porte-objet, au moyen une lamelle couvre-objet, les différentes parcelles ainsi élevées, et on les examine avec un assez fort grossis- ment (soit environ 600 diamètres) au jour ou avec une mpe, d'abord à la lumière ordinaire et ensuite à la mière polarisée. Il est important de s'exercer au préa- ble à ce mode de recherche, qui, dans certains cas, nne des indications très utiles.

Lorsqu'on voit apparaître très nettement à la lumière larisée des cristallisations brillantes, au milieu du amp sombre que forme le beurre pur, cela indique la ésence de la margarine animale.

Il est donc nécessaire de procéder, dans tous les cas, une étude préliminaire au moyen de la lumière ordi- ire et surtout de la lumière polarisée.

3° LIMPIDITÉ DE LA MATIÈRE GRASSE

M. R. Lezé a signalé un caractère qui peut aussi donner des renseignements utiles, et qui est basé sur ce fait que les beurres purs, se séparant sous certaines conditions du liquide aqueux et des substances caséeuses qui les accompagnent, se transforment ordinairement en une matière huileuse limpide, offrant à l'œil un certain brillant, tandis que les beurres margarinés donnent une matière huileuse moins limpide et d'un reflet plus terne.

Voici comment il convient d'opérer :

On verse $1^{cc},5$ de sirop de sucre bien saturé dans un tube de verre bouché à une de ses extrémités et portant un trait de jauge à 10 centimètres cubes ; on place ce tube dans un bain-marie tiède et l'on ajoute par petites portions le beurre à essayer, jusqu'à ce que le niveau atteigne le repère 10; le beurre fondant à mesure, ce point est très facile à observer.

On bouche et l'on agite le tube chaud ; puis, en l'attachant avec une ficelle, on le fait tourner quelques instants en fronde. Cette dernière opération est quelquefois même utile.

Le beurre pur se reconnaît aussitôt ; la matière grasse est transparente et limpide, l'émulsion blanchâtre est volumineuse, bien rassemblée, si l'on fait tourner suffisamment le tube.

Dans les beurres margarinés, la matière grasse reste trouble et laiteuse.

Les beurres salés donnent les mêmes réactions que les beurres frais.

Cette méthode, qui est d'une application facile, surtout quand on dispose d'une turbine pour faire l'agitation, peut souvent mettre sur la voie d'une falsification.

4° RECHERCHE DES HUILES VÉGÉTALES

Les produits dans lesquels entrent des huiles végétales, notamment celles de coton, de sésame, d'arachide, sont fréquemment employés sous le nom de margarine végétale pour la falsification des beurres naturels.

Les réactions pouvant mettre sur la voie de ces fraudes sont basées sur les propriétés que présentent ces huiles à l'état isolé ou dans les mélanges.

a. ***Recherche de l'huile de coton.*** — On sait que l'huile de coton a la propriété, probablement par les produits aldéhydiques qu'elle renferme, de réduire le nitrate d'argent et par suite de noircir à son contact.

M. Milliau a réussi à donner à cette réaction une grande sûreté en opérant non sur le produit en nature, mais sur les acides gras que donne la saponification. Ce procédé permet de reconnaître l'huile de coton non seulement mélangée aux autres huiles, mais encore mélangée au beurre, même en faible proportion.

Voici comment opère M. Milliau :

Dans une capsule en porcelaine de 250 centimètres cubes, on chauffe 15 centimètres cubes du beurre filtré[1] jusqu'à 110° environ ; on verse alors lentement sur le beurre un mélange de 10 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 36° Baumé, et de 10 centimètres cubes d'alcool à 90°.

Dès que la masse en ébullition est devenue limpide et homogène, on ajoute 150 centimètres cubes d'eau distillée chaude, et l'on continue à chauffer pour chasser tout l'alcool.

On déplace alors les acides gras par de l'acide sulfu-

(1) Le mode opératoire pour la fusion et la filtration du beurre est décrit plus loin.

rique au dixième, jusqu'à réaction acide, et l'on recueille immédiatement à l'aide d'une petite cuillère de platine les produits de saponification hydratés.

On les lave, en les agitant deux ou trois fois, dans un tube à essai, avec leur volume d'eau distillée froide, on fait égoutter l'eau et on les verse dans un tube ayant 2c,5 de diamètre et 9 centimètres de long ; on ajoute 15 centimètres cubes d'alcool à 92°, et 2 centimètres cubes d'une liqueur d'azotate d'argent à 3 p. 100.

On place le tube, à l'abri de la lumière, dans un bain-marie à 90°, on laisse évaporer environ le tiers de l'alcool, on le remplace par 10 centimètres cubes d'eau distillée, on continue à chauffer quelques instants et l'on observe la coloration des acides insolubles qui surnagent.

La présence de l'huile de coton, dans une proportion quelconque, détermine un précipité miroitant d'argent métallique, qui colore en noir les acides gras du mélange.

b. ***Recherche de l'huile de sésame.*** — Cette huile a la propriété de donner au contact de l'acide chlorhydrique, tenant du sucre de canne en dissolution, une très belle coloration rose.

Ce caractère n'est constant et spécifique qu'à la condition d'opérer, suivant le procédé de M. Milliau, non sur le produit en nature, mais sur les acides gras qu'on en retire.

Voici le mode opératoire qu'il convient de suivre :

On saponifie 15 centimètres cubes du beurre filtré par 10 centimètres cubes d'une dissolution de soude caustique à 36° Baumé, additionnés de 10 centimètres cubes d'alcool à 92°. Dès que la masse en ébullition est devenue limpide, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau distillée chaude, on laisse bouillir pour chasser l'alcool, et l'on déplace les acides gras par l'acide sulfurique au dixième.

On les recueille dès qu'ils montent à la surface à l'état

teux, on les lave en les agitant dans un tube à essai
ec de l'eau distillée froide, et on les porte à l'étuve
105°.

Lorsque la majeure partie de l'eau est éliminée et que
s acides gras commencent à fondre, on les verse sur
ur demi-volume d'acide chlorhydrique pur dans lequel
n vient de faire dissoudre, à froid et jusqu'à saturation,
n sucre finement pulvérisé, et l'on agite vivement le
be à essai.

La présence de l'huile de sésame est toujours nette-
ent indiquée par la coloration rose ou rouge que
end la couche acide ; les autres huiles laissent l'acide
colore ou lui communiquent une teinte légèrement jau-
tre [1].

5° RECHERCHE GÉNÉRALE DES HUILES VÉGÉTALES

M. Brullé propose de chauffer le beurre à essayer avec
e solution alcoolique d'azotate d'argent et d'observer
changement de couleur qui se produit.

Cette réaction, d'une exécution très facile, peut mettre
r la voie des falsifications par des produits contenant
s huiles végétales. En effet, avec un certain nombre de
s huiles, la couleur se fonce plus ou moins.

Un beurre dont la coloration ne change pas sensiblement
t généralement exempt d'huile végétale.

Un beurre dont la coloration se modifie doit être soup-
nné. Il peut contenir des huiles végétales.

Il arrive cependant que certains beurres purs se colo-
nt également au contact du nitrate d'argent. Il y a donc
une incertitude qu'il ne faut pas perdre de vue. Il n'en
t pas moins vrai que ce procédé peut fournir des indi-
tions préliminaires.

[1] Les indications relatives au mode de recherche des huiles de coton
e sésame sont la reproduction textuelle des publications de M. Mil-
.

Voici la façon d'opérer :

Dans un tube bouché, on introduit environ 12 centimètres cubes de beurre filtré et 5 centimètres cubes de solution alcoolique de nitrate d'argent (2gr,5 de nitrate d'argent cristallisé dans 100 d'alcool absolu), et l'on plonge le tube, après agitation, dans une capsule d'eau bouillante.

Le changement de teinte est observé et comparé à celui que donnent des types de beurres fraudés préalablement préparés à cet effet.

La présence de l'huile de coton fait noircir complètement la liqueur.

L'huile d'arachide est révélée par une coloration brun rouge tout d'abord, qui finit par verdir en perdant sa transparence.

L'huile de sésame est accusée par une teinte brun rouge très foncée qui reste rougeâtre à la fin de la réaction.

Les huiles de colza et d'œillette prennent des colorations vert jaune et le liquide se trouble.

Ces indications manquent souvent de netteté, mais un beurre dont la couleur se fonce nettement doit toujours être soupçonné.

II

PROCÉDÉS BASÉS SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les propriétés physiques qui ont été préconisées pour reconnaître la falsification des beurres sont, plus spécialement :

Le point de fusion ;
La densité ;
Le coefficient de dilatation :
L'indice de réfraction ;
Le pouvoir rotatoire.

1° A. — POINT DE FUSION DES BEURRES

Quoique le point de fusion des beurres présente une grande variabilité, il peut être utile de le déterminer à titre de renseignement. Si, en effet, ce point de fusion est inférieur ou supérieur à ceux que présentent les beurres naturels dans leurs plus grands écarts, il y a indication d'une fraude.

En général, les huiles végétales abaissent le point de fusion, les margarines animales l'élèvent au contraire, surtout lorsqu'elles ne sont pas très riches en graisses fluides.

Voici comment on opère pour déterminer ce qu'on peut appeler le point de fusion, point d'ailleurs peu précis.

Le beurre filtré est placé dans un tube à essai, dans lequel plonge la boule d'un thermomètre. Le tube lui-même est chauffé graduellement au bain d'eau pendant qu'on agite le beurre avec le thermomètre.

Il se fluidifie peu à peu, tout en gardant une certaine opacité qui indique encore la présence de parcelles solides.

On note la température à laquelle la limpidité est devenue complète ; mais on a toujours dépassé le point réel de fusion et l'on a plus de certitude de se rapprocher de ce dernier en observant la température précise où, par le refroidissement du bain d'eau, on constate l'apparition d'une légère opacité, due à un commencement de cristallisation d'une partie des corps gras.

Ce degré d'opacité est plus facile à saisir, et c'est à lui qu'on doit attribuer la principale valeur dans ce mode d'investigation.

1° B. — POINT DE FUSION DES ACIDES GRAS

Les points de fusion et de solidification des beurres ne donnent en réalité que de très vagues indications, d'au-

tant plus que les fraudeurs peuvent introduire dans le beurre des produits ayant des points de fusion variables. Le même reproche peut être fait à la détermination du point de fusion des acides gras retirés par la saponification. Cependant cette dernière détermination présente une plus grande netteté et peut être obtenue avec plus de précision.

On opère sur les acides gras insolubles qui ont été pesés en vue de leur dosage, comme nous le décrivons page 385.

Ces acides, fondus dans le petit cristallisoir qui les contenait, sont versés dans un tube à essai de 2 centimètres de diamètre qui, fixé dans un bouchon, plonge dans un flacon vide. Les acides gras étant fondus à une température peu supérieure à leur point de fusion, on suspend un thermomètre sensible, de telle façon que le réservoir plonge au centre de leur masse, et l'on observe la marche descendante du thermomètre. Il arrive un moment où la température reste stationnaire et remonte ensuite très légèrement. On note la température d'arrêt et celle indiquée par cette légère hausse.

On a ainsi deux points très rapprochés qu'on peut considérer isolément ou dont on peut prendre la moyenne.

Les résultats obtenus donnent des indications utiles quand les points de fusion sont inférieurs ou supérieurs à ceux des acides gras retirés des beurres naturels.

2° DENSITÉ

La densité doit être prise avec le beurre filtré et à une température telle qu'il reste liquide. Mais cette température doit être rigoureusement mesurée.

On peut, comme le conseille M. Violette, prendre cette densité à la température de l'eau bouillante à l'aide d'un densimètre volumineux très sensible. Mais cet instrument

est d'un maniement difficile et exige une quantité de beurre plus considérable que celle dont dispose généralement l'expert[1].

La prise de la densité pouvant donner des indications très utiles, il est important d'y avoir recours.

Fig. 77. — Ballon pour la détermination de la densité du beurre.

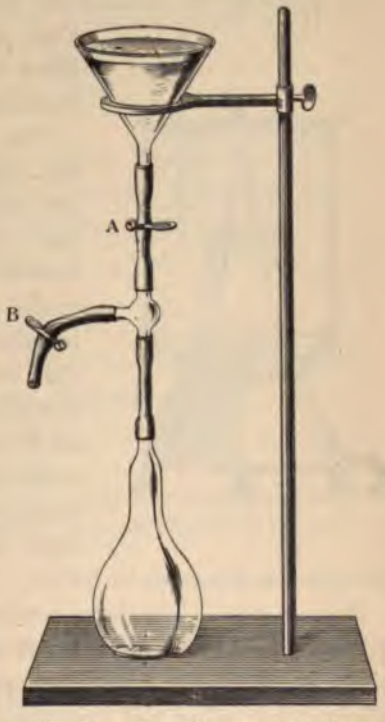


Fig. 78. — Remplissage du ballon.

On peut opérer de la façon suivante, qui rappelle la prise de densité au flacon.

Un ballon à fond plat, d'environ 100 centimètres cubes

(1) Depuis la rédaction de ce travail, M. Violette paraît avoir trouvé le moyen d'opérer sur de moindres quantités de beurre.

de capacité (fig. 77), présente un col étiré, auquel on a soudé un tube capillaire d'environ un demi-millimètre de diamètre, étiré lui-même à son extrémité, qui est rodée.

Ce ballon a été une fois pour toutes jaugé au mercure à la température exacte de 100°.

Le poids de ce ballon étant pris à la balance de précision, on y introduit le beurre filtré et chaud en se servant de l'artifice suivant :

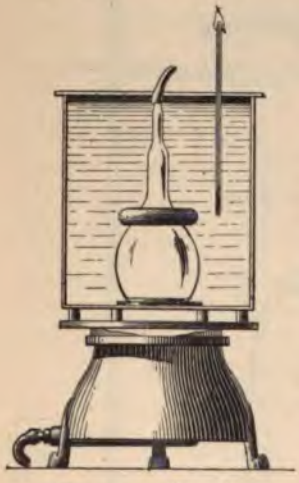


Fig. 79. — Bain d'eau.

Par un tube à trois voies (fig. 78), l'extrémité du ballon est reliée à une trompe à eau qui y fait le vide, et à un entonnoir qui contient le beurre fondu encore chaud. Lorsque, la pince A étant fermée, le vide est fait, on interrompt la communication avec la trompe en fermant la pince B, et l'on ouvre la pince A qui établit la communication avec l'entonnoir. Le beurre remplit ainsi presque entièrement le ballon.

Il n'y a pas à s'inquiéter des bulles qu'on voit se dégager du beurre et qui tiennent à un peu d'acide carbonique et de vapeur d'eau. L'important, c'est que le remplissage du ballon soit presque complet.

Ce ballon est ensuite placé dans un bain d'eau distillée bouillante, de telle sorte que l'extrémité étirée du tube capillaire sorte seule de l'eau (fig. 79). Mais, pour qu'aucune parcelle de cette dernière ne puisse s'introduire dans le ballon, on a adapté à ce bout capillaire un tube de caoutchouc.

On maintient l'ébullition de l'eau pendant deux heures, en s'assurant par un thermomètre que toute la masse a

bien une température uniforme et en maintenant constant le niveau de l'eau.

Le beurre se dilate et se déverse par le tube capillaire. Au bout de deux heures, il a pris dans toute sa masse la température du bain. On enlève alors le bout de tube de caoutchouc et l'on éteint le feu. Le ballon est exactement rempli de beurre. On le retire de l'eau, on le laisse refroidir et on le pèse après l'avoir soigneusement essuyé

La température pouvant ne pas être exactement égale à 100°, il est indispensable de prendre la hauteur barométrique au moment de l'opération pour pouvoir faire la correction, et de se servir pour lire la température d'un thermomètre étalon.

On obtient ainsi la densité à 100° avec une grande exactitude, en faisant la correction à l'aide du coefficient de dilatation du beurre aux environs de 100°.

La densité des beurres purs, prise à 100°, varie entre certaines limites peu écartées.

Celle des margarines est sensiblement inférieure, et l'introduction de margarine animale dans le beurre en abaisse la densité.

3° COEFFICIENT DE DILATATION

Dans ce qui précède, nous n'avons parlé que de la densité prise à une température unique et rigoureusement constante. Mais on peut prendre également la densité à diverses températures, ce qui permet de calculer le coefficient de dilatation. Il faut alors avoir soin de toujours obtenir cette donnée entre les températures identiques, par exemple entre 50 et 100°.

Il ne semble pas que cette détermination présente un grand intérêt ; les données recueillies paraissent bien indiquer que le coefficient de dilatation des beurres natu-

rels est un peu inférieur à celui des margarines, mais c'est un caractère assez incertain.

M. Zune a décrit un flacon à densité qui peut être employé dans ce cas et qui contient un thermomètre à réservoir en spirale destiné à donner exactement la température du beurre.

4° INDICE DE RÉFRACTION. — 5° POUVOIR ROTATOIRE

L'indice de réfraction donne avec les beurres purs des différences telles qu'il ne semble pas pouvoir servir de base à la reconnaissance des fraudes.

Nous en dirons autant du pouvoir rotatoire, qui n'a pu jusqu'à présent fournir aucune donnée positive.

CARACTÈRES CHIMIQUES

1° DOSAGE DES ACIDES GRAS VOLATILS

La composition chimique des beurres diffère surtout de celle des autres graisses animales par la présence de glycérides à acides gras volatils, parmi lesquels l'acide butyrique et l'acide caproïque sont les plus abondants.

La présence constante, en proportions comprises entre certaines limites, de ces glycérides dans le beurre, peut fournir une méthode d'analyse reposant sur une base scientifique.

En effet, l'introduction dans un beurre d'autres graisses animales, qui sont exemptes de ces mêmes produits, abaissera d'autant plus le taux des acides volatils propres au beurre, qu'on aura introduit une plus forte proportion de graisses étrangères.

Si la proportion de ces acides volatils qu'on peut retirer du beurre par la saponification était constante, ce serait là le moyen le plus certain de reconnaître la fraude

quelle que fût la quantité de graisse étrangère introduite. Mais cette constance n'est pas absolue et la variation des acides volatils est comprise entre certaines limites.

Malgré l'incertitude attribuable à ces variations, incertitude qui d'ailleurs ne se produit que lorsque la falsification se fait à très faible dose, la détermination des acides volatils qu'on peut retirer d'un beurre par la saponification constitue encore le moyen le plus sûr pour déterminer la fraude des beurres. Si l'expert ne se prononce que lorsque le beurre incriminé se trouve être, sous ce rapport, en dessous de la limite inférieure des beurres naturels, il n'est jamais exposé à déclarer falsifié un beurre qui ne l'est pas.

Une grande importance s'attache donc à la détermination des acides volatils, et cette détermination ne doit jamais être négligée, puisqu'elle fournit la base la plus sérieuse de la recherche des falsifications des beurres.

De nombreux modes opératoires ont été proposés pour ce dosage ; il n'y a pas lieu d'en faire ici l'historique. Ce qui est important, c'est de donner une méthode uniforme dont les résultats ont été l'objet d'un contrôle rigoureux et qui, suivie à la lettre, donnera les mêmes résultats entre des mains différentes.

Les méthodes de M. Duclaux, de M. Violette sont déjà un grand progrès sur les méthodes plus anciennes. Celle que nous recommandons en diffère quelque peu. Nous la décrirons dans tous ses détails, avec des figures explicatives, parce que le mode opératoire a une grande influence sur les résultats.

Voici la marche des opérations :

Fusion et filtration du beurre. — Aussitôt arrivé au laboratoire, l'échantillon du beurre est introduit dans un verre à précipiter qu'on place dans une étuve à 50° (température qu'il ne faut jamais dépasser). On laisse le

beurre fondre tranquillement sans aucune agitation. Il se transforme alors en une couche huileuse, limpide, qui surnage un liquide aqueux, tenant en suspension de volumineux flocons de caséine. Quelques-uns de ces flocons nagent souvent à la surface du beurre fondu.

La couche de beurre est soigneusement décantée sur un filtre placé dans l'étuve même. On évite complètement l'entraînement, sur le filtre, des gouttelettes d'eau. On a ainsi séparé la matière grasse du beurre, et c'est sur celle-ci que doit porter l'analyse.

Le beurre filtré, encore liquide et rendu homogène par l'agitation, est introduit dans deux ou trois flacons bien propres et secs, qu'on remplit entièrement, qu'on bouche et qu'on conserve à l'abri de la lumière.

Ces précautions sont indispensables si l'on veut conserver le beurre pendant un certain temps dans le but de vérifier les opérations ayant trait à son examen.

Dans les flacons, le beurre se sépare ordinairement par le refroidissement en parties solides et en parties liquides. Quand on veut prélever une partie de ce beurre pour l'examen, il faut lui rendre son homogénéité. On chauffe le flacon entre 40 et 50° pour liquéfier toute la masse de l'échantillon et l'on agite alors vivement.

Cette préparation préalable de l'échantillon est commune à toutes les opérations pour lesquelles on emploie le beurre fondu et filtré.

Saponification. — La saponification du beurre, en vue du dosage des acides gras volatils, doit se faire de la manière suivante :

Dans un verre de Bohême cylindrique, à bec, d'un diamètre de 5 centimètres et d'une hauteur de 7 centimètres, qui a été au préalable parfaitement nettoyé séché et qu'on tare sur le plateau d'une balance pouva peser au milligramme, on introduit 5 grammes du beur

fondu et parfaitement homogène, à l'aide d'un tube étiré, et en évitant de faire tomber des gouttelettes de beurre sur la paroi intérieure. Il doit en effet être réuni tout entier au fond du verre.

Avant que le beurre soit figé, on ajoute $2^{cc},5$ d'une solution concentrée de potasse, dont nous donnons la préparation plus loin. A l'aide d'un agitateur, on fait un mélange intime qui se transforme presque aussitôt en une émulsion épaisse. On continue à agiter pendant quelques minutes afin de mettre toutes les particules de beurre en contact intime avec la potasse. La masse s'échauffe notablement, durcit, et la saponification est complète en 15 ou 20 minutes. Il n'est pas nécessaire de faire intervenir la chaleur.

A cette masse de savon, on ajoute 40 centimètres cubes d'eau bouillante et l'on agite pour faire dissoudre, en plaçant le verre sur un bain de sable chaud.

On obtient un liquide parfaitement limpide qu'on introduit dans le ballon à distillation B (fig. 80), à l'aide d'un petit entonnoir. Le verre et l'entonnoir sont lavés soigneusement avec de petites quantités d'eau bouillante, afin que le savon soit intégralement introduit dans le ballon.

Le volume total du liquide ne doit pas dépasser 60 centimètres cubes.

Le procédé que nous venons de décrire est d'une application des plus faciles ; il doit être substitué aux nombreux procédés de saponification qu'on avait indiqués jusqu'à présent, qui sont beaucoup plus longs et plus délicats à effectuer, dont quelques-uns même introduisent des causes d'erreur considérables.

Dans ce dernier cas est la saponification en présence de l'alcool que M. Violette ainsi que M. Duclaux avaient déjà reconnue défectueuse, en ce sens qu'une partie des acides volatils forment avec l'alcool des éthers et

échappent au titrage. Nous rejetons donc comme inutile et comme nuisible l'introduction de l'alcool, soit à chaud, soit à froid.

Préparation de la solution de potasse. — Mais, pour que le mode opératoire que nous recommandons réussisse complètement, il faut opérer avec une solution de potasse très concentrée et débarrassée de sels potassiques.

On prend de la potasse purifiée par la dissolution dans l'alcool, exempte ainsi de carbonate et de sulfate. Ce produit se trouve dans le commerce sous le nom de *Potasse à l'alcool*.

On fait une dissolution saturée à la température ordinaire ; comme les produits commerciaux sont plus ou moins secs, on opère de la façon suivante :

Environ 120 grammes de potasse sont dissous, à l'abri de l'air, par de l'eau chaude ajoutée par petites quantités, de telle façon que le volume final de la dissolution encore tiède ne dépasse pas 100 centimètres cubes. Cette solution est, dans tous les cas, assez concentrée. Si elle venait à cristalliser par le refroidissement, on dissoudrait en chauffant au bain-marie et l'on ajouterait des quantités d'eau telles que toute la potasse reste dissoute à la température d'environ 20° et commence à former un dépôt cristallin au-dessous de cette température.

On a ainsi une dissolution saturée de potasse, dont l'action sur les matières grasses du beurre et des produits qu'on y introduit frauduleusement est extrêmement rapide.

Cette préparation consiste simplement à faire une solution saturée de potasse.

Mise en liberté des acides gras. — La saponification a eu pour but de combiner les acides gras à la potasse en les dégageant des glycérides.

Il s'agit maintenant de les mettre en liberté, en saturant la potasse par un acide énergique.

Celui qu'il convient d'employer, c'est l'acide phosphorique, en raison de sa fixité. Il est en effet beaucoup moins facilement entraîné par la vapeur d'eau que l'acide sulfurique, par exemple.

Mais, pour éviter complètement tout entraînement d'acide phosphorique, qui pourrait influer sur le titrage des acides gras volatils, il convient de n'employer l'acide phosphorique que dans la proportion nécessaire pour saturer la potasse, avec un très léger excès, pour donner une réaction acide très nette.

Il faut donc mesurer l'acide phosphorique à employer.

Pour cela, on prend $2^{cc}5$ de la solution de potasse qui sert à la saponification, on les teinte par le tournesol et l'on détermine la quantité de solution d'acide phosphorique nécessaire pour obtenir une réaction faiblement, mais nettement acide. C'est cette même quantité d'acide phosphorique qu'on emploie pour décomposer le savon contenu dans le ballon.

La solution d'acide phosphorique a d'ailleurs été préparée en dissolvant l'acide phosphorique sirupeux dans deux ou trois fois son volume d'eau.

Lorsque l'addition de l'acide phosphorique a eu lieu dans le ballon à distiller, on voit le savon se décomposer et les acides gras former des flocons laiteux.

Pour régulariser l'ébullition pendant la distillation, on ajoute, après l'acide phosphorique, quelques grains de pierre ponce qui a été au préalable calcinée au rouge, après avoir été imprégnée d'acide sulfurique. La calcination étant terminée, on l'a soigneusement lavée à l'eau bouillante et séchée.

Avant de procéder à la distillation des acides gras, il convient d'éliminer l'acide carbonique que la potasse

aurait pu absorber au cours des opérations. On sait, en effet, que l'acide carbonique rend très incertains les virages, et qu'il ôte ainsi de la précision aux titrages alcalimétriques. Il faut donc l'exclure dans la mesure du

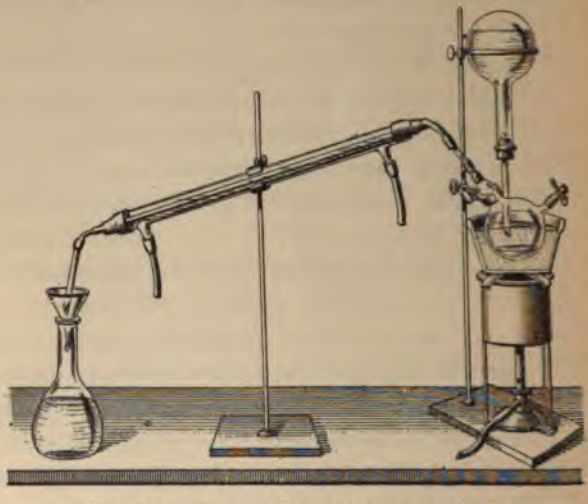


Fig. 80. — Dosage des acides gras volatils.

possible, pour n'avoir pas à compter avec son intervention.

Pour l'enlever, on soumet au vide dans le ballon (fig. 80) le mélange rendu acide par l'acide phosphorique. On maintient le vide pendant quelques minutes à froid en agitant, pour faciliter le départ de l'acide carbonique.

Distillation des acides gras. — On attelle le ballon au réfrigérant (fig. 80) en le plaçant lui-même dans un bain de chlorure de calcium d'une concentration telle qu'il marque à l'ébullition environ 120°. Un récipient, rempli d'eau, est d'ailleurs disposé pour maintenir constant le niveau du bain de chlorure de calcium.

Le produit de la distillation, condensé par le réfri-

rant, se déverse sur un petit filtre en papier Berzélius qui a été préalablement mouillé par de l'eau et qui est placé sur une carafe jaugée, de 400 centimètres cubes.

Ce filtre est destiné à retenir les acides insolubles dans l'eau, qui sont volatilisés ou entraînés dans le cours de la distillation.

On sépare ainsi le produit distillé en deux fractions :

1° Les acides solubles dans l'eau qui comprennent presque exclusivement l'acide butyrique et l'acide caproïque ;

2° Les acides insolubles dans l'eau qui, arrosés constamment par le liquide aqueux condensé, de moins en moins chargé d'acides solubles, sont dépouillés par ce lavage méthodique des acides solubles qu'ils pouvaient retenir.

Ceci étant dit par anticipation, voici comment on conduit la distillation.

Le bain de chlorure de calcium étant maintenu à l'ébullition, on laisse d'abord distiller presque entièrement les 60 centimètres cubes qui avaient servi à dissoudre le savon et à opérer les lavages. Quand il ne reste plus dans le ballon qu'environ 5 centimètres cubes d'eau, ce qu'il est très facile de voir, on ajoute par la tubulure latérale, qui porte un caoutchouc et une pince, et à l'aide d'une pipette graduée, environ 20 centimètres cubes d'eau bouillante.

Le bout étiré de la pipette est au préalable introduit dans le tube de caoutchouc ; on ouvre ensuite la pince et on laisse s'écouler le liquide jusqu'à la partie inférieure de la pipette, en fermant la pince avant que l'écoulement soit complet.

De cette façon, le contenu du ballon n'est jamais en communication avec l'air extérieur, et aucun dégagement de vapeurs acides ne peut se produire.

Lorsque la concentration du liquide aqueux dans le

ballon a de nouveau atteint environ 5 centimètres cubes, on répète cette addition de 20 centimètres cubes d'eau et cela jusqu'à ce que le volume du liquide recueilli soit de 400 centimètres cubes.

L'opération dure près de cinq heures ; on peut en conduire huit ou dix à la fois.

Il est indispensable d'opérer ces introductions d'eau en se servant d'eau distillée préalablement bouillie et ainsi débarrassée d'acide carbonique et qu'on introduit encore bouillante dans le ballon.

On a ainsi recueilli : dans la carafe, 400 centimètres cubes d'eau renfermant les acides gras volatils solubles ; sur le filtre, des acides gras volatils insolubles qui se présentent sous forme de gouttelettes huileuses ou sous celle d'un magma volumineux dans lequel l'eau entre pour la plus grande partie.

Titrage des acides volatils solubles. — Le liquide qui a été recueilli et que le filtre a débarrassé des acides insolubles est souvent un peu opalescent, ce qui est dû à des traces d'acides gras insolubles qui ont été entraînés. Il n'y a pas lieu de se préoccuper de cette opalescence et l'on procède au titrage par de l'eau de chaux.

L'indice du virage est du tournesol préparé avec les pains du commerce et dont on ajoute un nombre de gouttes (toujours le même) suffisant pour teinter très nettement la liqueur.

A l'aide d'une pipette jaugée, on verse d'un coup 50 centimètres cubes d'eau de chaux ; puis on complète le virage par la même eau de chaux contenue dans une burette graduée.

Le tournesol passe par des teintes intermédiaires ; il ne faut pas s'y arrêter, et l'on doit continuer à verser l'eau de chaux jusqu'au moment où la teinte bleue uniforme apparaît dans le liquide. Ce virage est facile à

saisir ; après un peu d'exercice on n'est plus induit en erreur par les teintes intermédiaires qui se produisent.

Il convient de rappeler que l'acide carbonique ne vient pas apporter une action pertubatrice, puisqu'il a été soigneusement éliminé de tous les produits mis en œuvre.

On lit alors le volume d'eau de chaux versé et l'on peut exprimer en acide sulfurique monohydraté les acides ainsi titrés.

Il est nécessaire de prendre soigneusement le titre de l'eau de chaux avec de l'acide sulfurique titré.

On peut ainsi rapporter à une même unité les acides volatils solubles, qui se maintiennent, dosés de cette façon, entre des limites notablement moins écartées que celles qu'on obtenait jusqu'à présent par le titrage en bloc de tous les acides volatils.

Les experts trouveront des points de repère dans les beurres naturels d'origine certaine. Dans le cas d'un abaissement notable des acides volatils solubles, ils pourront conclure à la fraude.

Titrage des acides volatils insolubles. — Les acides recueillis sur le filtre à l'état de gouttelettes huileuses ou quelquefois d'un magma volumineux peuvent également être titrés. Mais il convient de dire que leur détermination en bloc ne présente qu'un intérêt très secondaire. En effet, il en passe presque indéfiniment, comme M. Violette l'avait constaté, et leur proportion est beaucoup plus variable que celle des acides volatils solubles.

En les séparant des acides volatils solubles, on donne donc à la détermination de ces derniers une valeur plus grande que par le titrage en bloc des acides volatils. Le virage aussi ne présente plus les incertitudes qu'il avait auparavant et se fait instantanément, ce qui n'a pas lieu

lorsqu'on laisse les acides volatils insolubles mêlés aux autres.

Quoi qu'il en soit, si l'on veut doser séparément les acides volatils insolubles, il est nécessaire d'opérer en présence de l'alcool, qui les dissout.

Dans ce but, on met dans un petit verre à précipiter le filtre qui contient ces acides ; on ajoute environ 15 centimètres cubes d'alcool exempt d'acides et d'alcalis ; on délaye, à l'aide d'une baguette, pour bien dissoudre les acides, on teinte avec le tournesol, et l'on titre alors à l'eau de chaux jusqu'à ce qu'on ait obtenu la teinte bleue persistante.

Le virage est d'une très grande netteté.

On peut aussi, par le calcul, exprimer en acide sulfurique l'ensemble des acides gras volatils insolubles. Mais, nous le répétons, cette détermination ne présente pas un grand intérêt, parce que ces acides insolubles, très variables d'un beurre à l'autre, passent presque infiniment à la distillation, tandis que les acides volatils solubles (butyrique et caproïque) sont à peu près intégralement contenus dans la prise des 400 centimètres cubes distillés en premier lieu.

Préparation du tournesol. — 100 grammes de pains de tournesol finement pulvérisé sont additionnés de 2 ou 3 grammes de chaux éteinte, délayés dans 300 centimètres cubes d'eau distillée et chauffés, pendant une heure environ, dans une capsule placée au-dessus du brûleur ; le fond de la capsule est garanti par une toile métallique de l'action directe de la flamme.

On fait bouillir en agitant constamment pour tenir la matière en suspension, et l'on remplace l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Puis on laisse reposer du jour au lendemain, et l'on décante soigneusement le liquide clair.

Celui-ci est acidulé par de l'acide sulfurique étendu

de telle sorte que la liqueur soit franchement rouge. Puis on soumet au vide, pour enlever l'acide carbonique rendu libre.

On laisse déposer, on enlève la liqueur claire et on l'additionne d'eau de chaux, en quantité suffisante pour la rendre exactement neutre.

2° DOSAGE DES ACIDES GRAS FIXES

Un procédé de recherches et en même temps de dosage, auquel il faut attribuer une grande valeur, c'est la détermination des acides gras fixes. Il est le complément et le contrôle du dosage des acides gras volatils.

Il est basé sur cette considération que, dans le beurre de vache naturel, se trouvent des glycérides d'acides volatils et que, par suite, les glycérides d'acides fixes sont en quantité moindre que dans les autres graisses, qui sont exemptes de combinaisons d'acides volatils et entièrement formées et composés d'acides gras fixes.

Pour fixer les idées, supposons que le beurre donne 87 p. 100 d'acides gras fixes et que les autres graisses, telles que les margarines, donnent 95 p. 100 d'acides gras fixes. On comprend que ce dosage fournit un moyen de reconnaître la falsification et même de déterminer la proportion des graisses étrangères ajoutées.

En réalité, la proportion d'acides gras fixes qu'on peut retirer du beurre n'est pas constante, mais elle est comprise entre des limites relativement rapprochées, et la méthode de recherche que nous décrivons ici peut rendre de grands services dans la constatation des falsifications des beurres, à la condition d'être appliquée avec une grande rigueur et dans des conditions toujours absolument identiques.

Nous n'insistons pas sur les raisons qui nous ont amené à choisir le mode opératoire que nous décrivons

ici ; elles reposent sur une longue observation des faits.

Saponification. — La saponification se fait sur le beurre fondu et filtré, en opérant à froid avec une solution concentrée de potasse, dans des conditions absolument identiques à celles que nous avons décrites à l'occasion du dosage des acides volatils.

Mais ici nous opérons sur 10 grammes de beurre pesés à 1 milligramme près dans un verre de Bohême cylindrique à bec, de 250 centimètres cubes de capacité, et en mettant 5 centimètres cubes de la solution de potasse.

Après avoir produit l'émulsion par une agitation continue pendant quelques minutes, on laisse en repos pendant 20 à 30 minutes, et l'on dissout ensuite le savon formé dans environ 150 centimètres cubes d'eau chaude. On continue à chauffer au bain de sable sans porter à l'ébullition, et l'on agite fréquemment jusqu'à ce que le savon soit entièrement dissous. Ce mode opératoire est donc le même que celui que nous avons indiqué pour le dosage des acides volatils.

Mise en liberté des acides gras. — La solution limpide qu'on obtient est additionnée de 15 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5 en volume, quantité plus que suffisante pour neutraliser la potasse.

Les acides gras sont mis en liberté sous une forme floconneuse ; on continue à chauffer au bain de sable, en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que les acides gras surnagent la solution aqueuse, ayant l'aspect d'une huile parfaitement limpide.

Il faut avoir grand soin de maintenir le bain de sable à une température modérée, afin d'éviter l'ébullition, une surchauffe du liquide, qui projetterait les acides gras au dehors.

Lavage des acides gras. — Ces acides gras doivent être séparés entièrement du liquide aqueux auquel ils sont mélangés, ainsi que des acides gras solubles qu'ils retiennent énergiquement.

Dans ce but on les reçoit sur un filtre et on les lave à l'eau bouillante.

Le filtre doit être formé par du papier à filtrer épais et résistant et ne présentant pas d'inégalités. Il faut l'examiner par transparence et rejeter tous les papiers qui présenteraient des défectuosités. Il faut bien se garder d'employer du papier Berzélius ou des papiers analogues, qui n'offrent pas assez de solidité.

On coupe un filtre rond (fig. 81) de $0^m,14$ de diamètre, en laissant sur un point du pourtour une petite oreille de $0^m,02$ de largeur et de 5 à 6 millimètres de hauteur. On plie le filtre en quatre, de telle façon que l'oreille se trouve sur la partie du filtre qui ne présente qu'une seule épaisseur de papier.

Le filtre est placé dans un entonnoir, dans lequel il s'applique exactement en montant presque jusqu'au bord, de façon que l'oreille fasse saillie au dehors. Le filtre est mouillé avec de l'eau et les plis sont soigneusement collés avec de l'eau contre l'entonnoir.

On verse alors le contenu du verre de Bohême dans le filtre bien mouillé, en appliquant le bec contre l'oreille, ce qui permet d'éviter toute déperdition des acides gras qui pourraient suivre la paroi extérieure du verre. Chaque fois qu'on a versé, on a soin de ne retirer ce dernier qu'après avoir essuyé le bec sur l'oreille.

Lorsque le contenu du verre est tout entier sur le filtre, on lave le verre cinq ou six fois avec de l'eau bouillante de manière à détacher autant que possible toutes les traces d'acides gras et l'on verse le tout sur le filtre.

Le lavage sur le filtre doit se faire avec de l'eau très chaude, préalablement privée d'air par l'ébullition et

dont la température doit autant que possible s'approcher de 100°, mais sans que l'eau soit en ébullition.

Voici la disposition à adopter :

Sur une tablette (fig. 81) placée plus haut que le

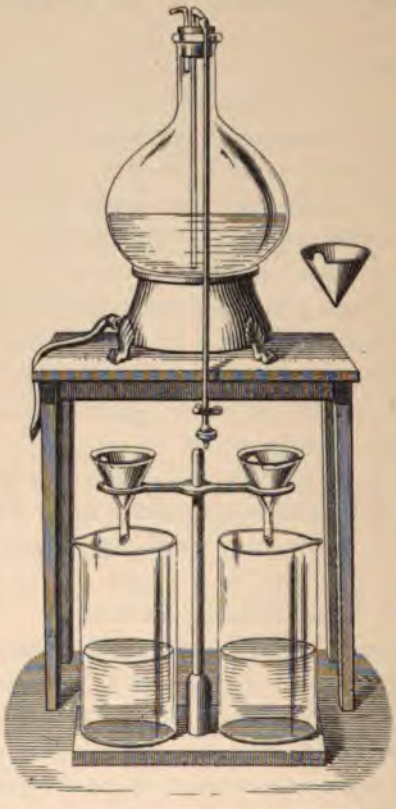


Fig. 81. — Lavage des acides gras fixes.

filtre, se trouve un grand matras, chauffé par un fourneau, et portant, jusqu'au fond, un tube de verre relié à un long tube de caoutchouc dont l'autre extrémité porte un tube de verre étiré et une pince. Comme le tube de verre doit être tenu à la main, il est bon de le fixer

dans un morceau de liège qui permet de le tenir sans se brûler.

L'ensemble de ce système forme un siphon qui doit rester amorcé ; il sert à amener l'eau chaude qui doit laver les acides gras. Lorsque cette eau n'est pas chauffée à l'ébullition, on n'a point à craindre l'arrivée de bulles de vapeur qui occasionneraient des projections.

Tout étant ainsi disposé, on lave les acides gras en promenant le jet d'eau à leur surface, de façon à les remuer et à enlever ainsi plus facilement les acides solubles.

Ce lavage doit être continué très longtemps, jusqu'à ce qu'on ait obtenu 1 litre 1/2 d'eaux de lavage. On peut alors regarder les acides gras comme pratiquement purgés des acides solubles qu'ils avaient retenus.

Aussitôt que la dernière eau de lavage s'est écoulée, on plonge l'entonnoir dans un verre rempli d'eau froide, de telle façon que cette eau vienne extérieurement jusqu'au niveau supérieur des acides gras dans le filtre. La solidification se fait en un quart d'heure ; on retire l'entonnoir de l'eau ; on laisse bien égoutter ; on sort le filtre et on le place, à plat, après l'avoir ouvert, sur des doubles de papier buvard.

Les acides gras sont presque en totalité réunis en une masse conique, mais il en reste aussi une petite quantité adhérente au papier.

Lorsque le filtre est bien essuyé, on détache, avec la lame d'un canif, ce qui s'enlève facilement et on le place sur un verre de montre.

Quelquefois des gouttelettes d'acides gras ont traversé le filtre ; on les trouve figées par le refroidissement à la surface des eaux de lavage. Il est facile de les ramasser avec la lame du canif et de les rajouter sur le verre de montre.

Quant au filtre lui-même, on le laisse sécher sponta-

nément à l'air et on l'introduit ensuite dans un tube à épuisement.

Le vase de Bohême, dans lequel on avait fait la saponification, retient lui-même de petites quantités d'acides gras. On le sèche à l'étuve, puis on y passe à deux ou trois reprises de l'éther anhydre, qu'on verse sur le filtre contenu dans le tube à épuisement. On continue le lavage de ce dernier avec l'éther.

Les solutions éthérées sont recueillies dans un petit cristallisoir en verre de Bohême soufflé, comme ceux dans lesquels on détermine la matière fixe des vins, et qu'on a au préalable séché et taré.

On laisse l'éther s'évaporer spontanément, puis on porte à l'étuve à eau chauffée à 100° pendant une heure.

Les acides gras insolubles détachés du filtre se trouvent donc pour la majeure partie dans le verre de montre, et ceux qui avaient pu rester adhérents au verre de Bohême ou au papier, dans le petit cristallisoir.

En s'aidant du canif on rajoute dans ce cristallisoir les acides gras qui étaient placés sur le verre de montre ; il est facile d'éviter toute déperdition.

On place alors les acides gras à l'étuve à eau bouillante et on les y laisse exactement pendant douze heures, au bout desquelles on les laisse refroidir et on les pèse.

Le poids obtenu, multiplié par 10, donne la proportion d'acides gras contenus dans 100 du beurre essayé.

Lorsqu'on retire de l'étuve la matière encore fondue, il faut s'assurer qu'il n'y a pas au fond des gouttelettes d'eau, ce qui d'ailleurs n'arrive que dans les opérations mal conduites.

Il est indispensable que la température soit rigoureusement de 100° et que le temps du chauffage soit exactement le même, sans quoi on obtiendrait des résultats différents.

Toute la précision de ce mode opératoire repose sur l'exécution stricte des instructions données ci-dessus.

Les procédés qui viennent d'être décrits permettent de reconnaître la fraude lorsque les résultats obtenus sont judicieusement discutés.

Les chimistes experts devront avoir soin de s'exercer au préalable sur des beurres purs authentiques, en même temps que sur des mélanges qu'ils auront préparés en introduisant dans le beurre des doses connues des diverses graisses employées à la fraude.

Ainsi préparés à ces recherches spéciales, les chimistes experts seront à même de se prononcer sur la pureté des produits examinés. Ils ne s'exposeront pas à déclarer frauдés des beurres purs, et ils pourront affirmer la fraude là où elle existe réellement.

III. — Analyse du lait.

Corps à doser :

Densité.	Sucre de lait.
Crème.	Caséine.
Extrait sec et eau.	Albumine.
Beurre.	Matières minérales.

Densité. — On prend la densité du lait à essayer soit au moyen d'un simple densimètre, soit au moyen du lacto-densimètre de Quevenne, gradué à 15°.

Pour cela, on agite vivement l'échantillon de lait à analyser et on le verse dans une éprouvette : on y plonge alors le densimètre ou le lacto-densimètre et on note le point d'affleurement.

Le lacto-densimètre est un aréomètre qui porte d'un côté, pour le lait pur, une graduation de 14 à 42 ; cette graduation est sur fond jaune.

Supposons que l'affleurement corresponde à la divi-

sion 31, cela veut dire que la densité du lait est 1031, si la température est 15°. Si la température est supérieure à 15°, on ajoute 0,2 pour chaque degré en dessus de 15°; si elle est inférieure, on retranche 0,2 pour chaque degré en dessous.

Sur l'autre côté de la tige est disposée, sur fond bleu, une autre graduation qui correspond au lait écrémé.

Enfin, le long des échelles sont disposées des accolades indiquant par les fractions 1/10, 2/10... 5/10, la proportion d'eau ajoutée, lorsque le lacto-densimètre s'arrête dans leur intervalle; seulement, pour le lait écrémé, l'échelle du mouillage commence 4° plus bas que pour le lait pur.

On a construit des tables de correction pour cet instrument.

Mesure de la crème. — On mesure la crème au moyen d'un crémomètre; c'est une éprouvette à pied de 4 centimètres de diamètre et de 15 centimètres de hauteur. A 14 centimètres de sa hauteur, cette éprouvette porte une division marquée 0; du zéro jusqu'au bas de l'appareil est une échelle marquant 100 divisions.

Pour se servir du crémomètre, on agite doucement l'échantillon de lait et on le verse lentement le long des parois de l'éprouvette, de façon à éviter la production de la mousse, jusqu'à la division 0. On abandonne le lait, à la température ordinaire, à l'abri des vapeurs acides, pendant vingt-quatre heures.

Au bout de ce temps, la crème est venue former à la surface une couche plus ou moins épaisse, légèrement jaunâtre. On lit la division correspondant à la partie inférieure de cette couche; cette division marque la quantité pour cent de crème que le lait contient.

Un lait pur doit contenir de 9 à 14 p. 100 de crème.

On enlève cette crème au moyen d'une cuiller et on prend la densité du lait ainsi écrémé.

Dosage de l'eau et de l'extrait sec. — Dans une capsule en porcelaine, à fond plat, sur le fond de laquelle on peut placer de la pierre ponce fine récemment calcinée, on verse, au moyen d'une pipette, 10 centimètres cubes de lait. On abandonne alors à l'étuve, à 95°, jusqu'à poids constant. Il ne faut pas dépasser cette température.

On a ainsi le poids de l'extrait sec ; connaissant la densité du lait, il sera facile de déduire la quantité d'eau.

Le lait renferme en moyenne 13 p. 100 d'extrait sec.

Dosage du beurre. — Le dosage du beurre peut s'effectuer soit sur l'extrait sec obtenu précédemment, soit sur le lait lui-même, au moyen d'appareils spéciaux, parmi lesquels nous décrirons seulement le lacto-butyromètre de Marchand.

Emploi de l'extrait sec. — L'extrait sec est détaché de la capsule et épuisé directement par l'éther, dans un appareil continu, comme celui que nous décrirons plus loin dans l'extraction des matières grasses contenues dans les végétaux.

On peut aussi pulvériser l'extrait dans la capsule et le laver à plusieurs reprises à l'éther en décantant chaque fois le dissolvant sur un filtre.

L'éther, après évaporation à sec dans une capsule tarée, abandonne la matière grasse. On la sèche à 100° et on en prend le poids par différence.

Emploi du lactobutyromètre de M. Marchand. — Le lacto-butyromètre de M. Marchand est constitué par un tube de 11 millimètres de diamètre, fermé à un bout. A

partir de sa base, il est divisé en trois parties égales de 10 centimètres cubes chacune, portant ces mots : lait, éther, alcool. La partie supérieure est graduée au dixième de centimètre cube et la division est prolongée un peu au-dessus du cercle zéro.

Pour opérer avec cet appareil, on prépare d'abord un mélange composé de :

Alcool à 90°	500 centimètres cubes.
Ether à 60° lavé	500 —
Ammoniaque pure (D = 0,920) .	5 —

On verse, dans le lacto-butyromètre 10 centimètres cubes de lait, puis 20 centimètres cubes du mélange précédent ; on ferme avec un bon bouchon, on mélange et on abandonne le tube dans un bain-marie, à la température de 43° à 44°, pendant vingt minutes. On lit alors le volume occupé par la couche butyreuse rassemblée à la partie supérieure du tube, en ayant soin de lire au sommet du ménisque concave qui termine la colonne de graisse.

On calcule alors la quantité de beurre par la formule de M. Marchand

$$p = 12{,}6 + n \times 2{,}33$$

dans laquelle n indique le nombre de dixièmes de centimètre cube occupés par la colonne butyreuse dans le tube.

Cet appareil donne très rapidement des résultats suffisamment exacts.

Dosage de la caséine, de l'albumine et du sucre de lait. — On mesure 20 centimètres cubes de lait, on les étend de quatre fois ce volume et on ajoute, goutte à goutte, de l'acide acétique, jusqu'à coagulation.

On filtre sur un filtre taré.

On lave complètement le coagulum à l'eau distillée et on met de côté le liquide filtré.

Caséine. — On sèche le filtre et on le traite par l'éther dans un appareil à épuisement : on enlève ainsi la matière grasse.

L'évaporation de l'éther laisse encore cette fois le beurre qu'on peut peser comme vérification.

Quant au filtre, on le pèse et on a par différence de poids de la caséine et des sels insolubles.

On calcine, on pèse les matières minérales obtenues : en retranchant ce poids du précédent on a le poids de la caséine.

Albumine. — Le liquide filtré séparé de la caséine est porté à l'ébullition pour coaguler l'albumine.

On filtre sur un filtre taré, on lave le coagulum de façon à faire 200 centimètres cubes de liquide filtré.

Le filtre est séché et pesé : on a par différence le poids de l'albumine.

Sucre de lait. — Les 200 centimètres cubes de liqueur filtrée contiennent tout le sucre de lait des 20 centimètres cubes de lait employé.

On commence par titrer, avec les précautions indiquées à l'analyse des sucres, la liqueur de Fehling, au moyen de 1 gramme de sucre de lait pur et sec dissous dans 100 centimètres cubes d'eau.

On calculera ensuite, toujours de la même façon, combien il faut de centimètres cubes de la liqueur contenant le sucre de lait pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

On aura ainsi, par un calcul simple, la quantité de lactose contenu dans le lait à analyser.

Si la liqueur de Fehling employée est déjà titrée par

rapport au glucose on pourra se dispenser de la titrer avec du lactose, en se rappelant que $0^{gr},005$ de glucose correspondent 0,00635 de sucre de lait.

Dosage des matières minérales. — On évapore 20 centimètres cubes de lait dans une capsule de platine tarée et on calcine le résidu au four à moufle. On a, par différence, le poids des matières minérales.

Tous les résultats précédents devront être rapportés à un litre de lait.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ANALYTIQUES. FALSIFICATIONS.

Le lait des diverses provenances n'a pas une composition absolument fixe ; il est donc prudent d'apporter la plus grande attention à la valeur des jugements qu'on peut tirer des résultats analytiques obtenus, relativement à la fraude dont le lait examiné a pu être l'objet.

Nous ne pouvons pas entrer ici dans le détail de toutes les falsifications du lait ; nous ne pouvons, à ce sujet, que donner quelques conseils au chimiste chargé de tirer des conclusions.

Les falsifications les plus importantes du lait sont encore aujourd'hui le mouillage et l'écrémage.

Le mouillage a pour effet de diminuer le taux de toutes les matières extractives contenues dans le lait. En admettant que le lait normal a environ 13 p. 100 d'extrait, on pourrait, si cet extrait est descendu à 11 par exemple, calculer le mouillage par la proportion

$$\frac{13}{100} = \frac{11}{x}$$

$$x = \frac{11 \times 100}{13} = 84,61$$

Ce qui veut dire que cet extrait 11 ne correspondrait qu'à 84cc,61 de lait normal, ou autrement dit qu'on aurait ajouté 100 — 84,6, soit 15cc,4 d'eau.

Dans la pratique, il faudra se méfier de ce calcul et ne conclure au mouillage que si, trouvant au moins 20 p. 100 d'eau ajoutée, l'examen des proportions des autres produits conduit à une conclusion semblable, la composition du lait pouvant varier dans de larges proportions.

L'écrémage a pour effet d'augmenter la densité du lait : lorsque, dans l'analyse, on verra le taux des matières grasses s'abaisser aux environs de 20 grammes par litre, il y aura de fortes présomptions pour que le lait soumis à l'examen ait été écrémé.

L'addition de bicarbonate de soude se reconnaîtra en chauffant le lait, et en y ajoutant 1 à 2 gouttes d'acide acétique : le lait normal coagule dans ces conditions.

L'addition d'acide salicylique se recherche en précipitant les matières albuminoïdes par l'acide acétique et le nitrate mercureux, filtrant, agitant la liqueur filtrée avec de l'éther, évaporant l'éther et traitant le résidu par une ou deux gouttes de perchlorure de fer au centième, qui, en présence de l'acide salicylique, donnera une coloration violette.

L'addition des matières féculentes : farine, fécule, etc., se reconnaîtra en traitant le lait suspect par quelques gouttes de teinture d'iode, qui donnera une coloration bleue plus ou moins intense suivant la quantité de matière ajoutée.

Nous renvoyons le lecteur aux traités spéciaux pour la recherche des falsifications, nombreuses encore, auxquelles le lait peut être soumis.

Nous nous contentons, en terminant ce chapitre, de mettre encore une fois le chimiste en garde contre lui-même avant de formuler ses conclusions : il doit toujours

en être ainsi lorsqu'on examine des produits dont la composition peut varier dans des limites qu'il est souvent impossible de soupçonner.

IV. — Titrage des graisses et des suifs.

Réactifs :

Sonde caustique à 36° Baumé.
Alcool à 96°.
Acide sulfurique.

La valeur des suifs et des graisses est établie d'après la quantité de matières grasses solides qu'ils renferment : cette quantité s'évalue d'après la détermination du point de fusion des acides gras obtenus par la saponification du suif ou de la graisse soumise à l'examen.

L'opération comprend trois parties :

1° Saponification ;
2° Mise en liberté et récolte des acides gras ;
3° Détermination du point de fusion.

1° Saponification. — Dans une capsule de 1 litre et demi, en fonte émaillée, on introduit 50 grammes du produit à essayer et on le fond au moyen d'un bec de gaz jusqu'au moment où la graisse commence à dégager quelques vapeurs.

A ce moment, on y introduit vivement, en agitant au moyen d'une spatule, un mélange antérieurement préparé de 40 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 36° Baumé et de 25 centimètres cubes d'alcool à 96°.

La masse mousse d'abord et au bout de quelque temps commence à se solidifier ; on éteint alors le feu et on ajoute un litre d'eau distillée. On fait bouillir pendant 45 minutes en ajoutant de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore.

Mise en liberté des acides gras. — On a préparé une solution d'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau : on verse cet acide (60 centimètres cubes environ) dans la capsule jusqu'à réaction franchement acide en continuant l'ébullition jusqu'à ce que tout le savon soit décomposé et que les acides gras fondus forment à la surface une couche huileuse. L'addition de l'acide doit se faire avec précaution, en agitant, pour éviter au liquide de mousser et de déborder par-dessus la capsule.

On décante alors l'eau placée au-dessous de la couche des acides gras en enlevant les dernières parties au moyen d'une pipette effilée, puis les acides fondus sont coulés dans une petite capsule, maintenus quelque temps dans une étuve à 95° pour séparer les dernières traces d'eau et finalement coulés dans une petite soucoupe où on les laisse se prendre en masse solide.

Détermination du point de fusion. — La graisse étant solidifiée, on la coupe en petits morceaux. On prend alors un tube de 10 à 12 centimètres de longueur, 20 à 22 millimètres de diamètre, on y introduit assez de la matière pour que, fondue, elle en occupe environ les deux tiers de la capacité et on chauffe avec précaution un peu au-dessus de la température de fusion.

On place alors un thermomètre dans la masse fondue : ce thermomètre doit être divisé en cinquièmes de degré. On observe la descente du mercure jusqu'au moment où il reste stationnaire : on note le degré auquel il s'arrête à ce moment.

On attend encore quelques instants; à ce moment le thermomètre remonte légèrement à cause de la chaleur latente de solidification et s'arrête de nouveau : on note de nouveau la division à laquelle remonte le mercure. On prend la moyenne des deux chiffres trouvés : on a ainsi la température de fusion ou le titre.

Il est bon de répéter cette opération plusieurs fois et de prendre la moyenne des chiffres trouvés.

La table ci-jointe donne la quantité d'acides stéarique et oléique correspondant au point de fusion trouvé.

Tableau indiquant pour chaque degré du thermomètre la quantité d'acides stéarique et oléique contenue dans un suif (défalcation faite de 4 p. 100 pour la glycérine et de 1 p. 100 pour humidité et impuretés). (DALICAN et JEAN.)

Points de fusion.	Quantité p. 100 d'acide stéarique.	Quantité p. 100 d'acide oléique.	Points de fusion.	Quantité p. 100 d'acide stéarique.	Quantité p. 100 d'acide oléique.
40	35,15	59,85	45,5	52,25	42,75
40,5	36,10	58,90	46	53,20	41,80
41	38	57	46,5	55,10	39,90
41,5	38,95	56,05	47	57,95	37,05
42	39,90	55,10	47,5	58,90	36,10
42,5	42,75	52,25	48	61,75	33,25
43	43,70	51,30	48,5	66,50	28,50
43,5	44,65	50,35	49	71,25	23,75
44	47,50	47,50	49,5	72,20	22,80
44,5	49,50	45,60	50	75,05	19,95
45	51,30	43,70			

V. — Analyse des savons.

Corps à doser :

Eau. — Alcali total.
Acides gras. — Alcali libre.

Réactifs :

Acide stéarique ou cire blanche.
Acide sulfurique normal.
Potasse normale.
Acide sulfurique ordinaire.

Dosage de l'eau. — La prise de l'échantillon sur le

pain de savon à analyser doit être faite de façon à opérer sur les parties externes et internes du produit, les parties externes étant généralement moins hydratées.

Le mieux est de pratiquer, dans le pain, une section transversale, qu'on pèse, qu'on découpe ensuite en petits rubans aussi minces que possible et qu'on met à sécher, à l'étuve à 100°, dans une capsule tarée. La dessiccation est complète lorsque le poids se maintient invariable.

On opère sur 5 à 10 grammes de savon.

Dosage des acides gras. — On pèse 20 grammes de savon qu'on découpe en morceaux et qu'on introduit dans une capsule en porcelaine avec 500 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (2/3 d'eau, 1/3 d'acide), et on porte à l'ébullition jusqu'à ce que tout le savon soit décomposé et que les acides gras surnagent à la surface sous forme d'huile.

On pèse alors, à part, 10 grammes soit d'acide stéarique pur et sec, soit de cire blanche bien sèche et on les met dans la capsule avec les acides gras décomposés. L'acide stéarique, ou la cire, fond et vient se mélanger à la couche huileuse surnageante.

On laisse refroidir : on a alors un gâteau solide qu'on enlève, qu'on sèche entre des doubles de papier à filtrer et qu'on pèse.

Si, de ce poids, on retranche les 10 grammes d'acide stéarique ou de cire ajoutés, on aura le poids des acides gras qu'on multipliera par 5 pour rapporter à 100.

Dosage de l'alcali total. — On pèse 5 grammes de savon et on les décompose, comme précédemment, avec un excès, dont le volume est mesuré exactement, d'acide sulfurique normal. Soit V ce volume.

On recueille l'eau sur laquelle les acides gras surnagent, on lave ces acides deux ou trois fois avec un peu

d'eau chaude et on réunit ces eaux de lavage à l'eau primitivement enlevée.

On titre alors cette liqueur séparée au moyen du tournesol et d'une solution normale de soude ou de potasse. Soit V le volume versé correspondant à l'acide sulfurique ajouté en excès.

$V - v$ indiquera le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique normal nécessaire pour saturer l'alcali total du savon.

$(V - v)$ 0,031 indiquera la quantité d'alcali total calculé en Na^2O si c'est un savon à base de soude (savon dur).

$(V - v)$ 0,047 indiquera la quantité d'alcali total calculé en K^2O si c'est un savon à base de potasse (savon mou).

Dosage de l'alcali libre. — On dissout dans l'eau distillée, jusqu'à disparition des grumeaux, un poids connu de savon. Lorsque la dissolution est complète, on introduit, par petites portions, et en agitant, du sel marin pur solide. Le savon se précipite, monte à la surface, l'alcali libre reste en dissolution. On ajoute du sel tant qu'il se précipite du savon.

On décante la liqueur qui surnage le savon, on lave celui-ci à plusieurs reprises avec une solution saturée de sel marin pur. On réunit les eaux de lavage à la liqueur primitive et on titre au moyen de l'acide sulfurique normal ou décinormal.

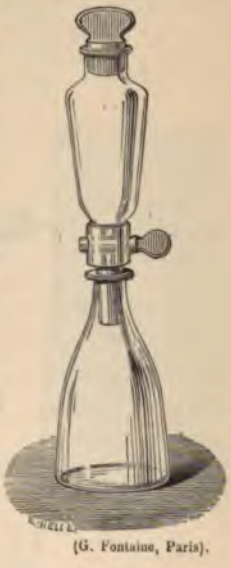
On calcule l'alcali comme il a été indiqué précédemment.

VI. — Dosage de la matière grasse dans les végétaux, les graines, tourteaux, etc.

Le dosage des matières grasses dans les tissus végétaux, graines, tourteaux, etc., se fait par extraction de

ces matières sur un poids connu, au moyen de l'éther, ou de la benzine, ou du sulfure de carboue.

Dans les laboratoires, nous recommandons surtout l'emploi de la benzine cristallisable qui bout facilement au bain-marie et qui ne présente pas les dangers d'inflammation et d'explosion de l'éther et du sulfure de carbone : la question de dépense ne peut pas entrer ici en ligne de compte puisqu'on peut toujours, sauf une partie légère, récupérer par distillation le dissolvant employé.



(G. Fontaine, Paris).

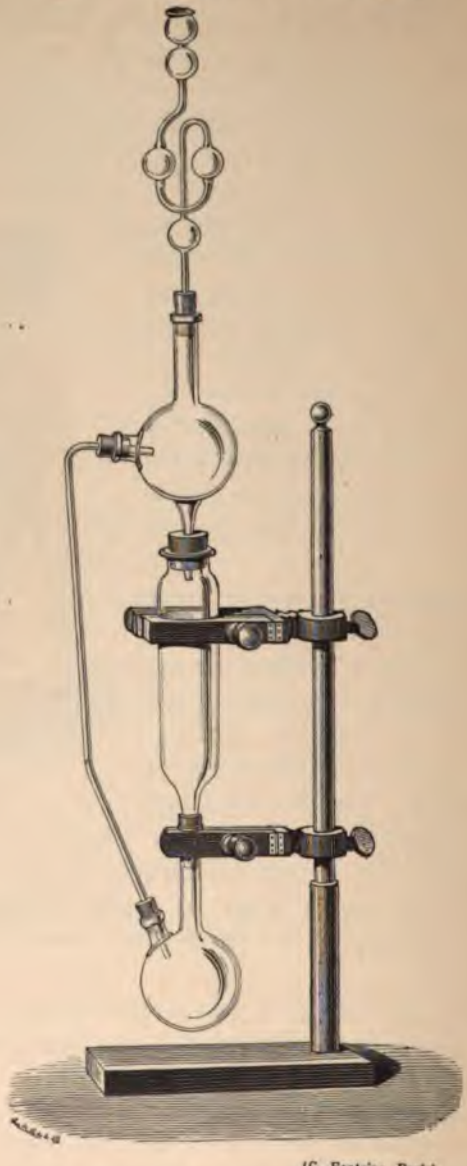
Fig. 82.
Digesteur simple.

Le végétal, la graine, le tourteau, sont réduits en poudre assez fine et traités par le dissolvant choisi. On peut pour cela opérer soit par simple lavage, soit au moyen d'un appareil continu.

Lorsqu'on opère par simple lavage il faut une grande quantité de dissolvant : on place le produit soit sur entonnoir fermé par un robinet, soit dans une allonge à robinet (fig. 82). On verse le dissolvant, on laisse en contact quelque temps, on laisse écouler le liquide ; on verse à nouveau le dissolvant et on continue cette opération jusqu'à ce qu'une goutte du liquide qui s'écoule ne laisse plus, à l'évaporation, aucune trace de matière grasse.

Le liquide est alors placé dans un ballon taré, on enlève le dissolvant par la distillation. On pèse le ballon et par différence on a le poids de la matière grasse.

Lorsqu'on emploie un digesteur continu (fig. 83), le liquide dissolvant est placé dans le ballon inférieur et le produit à épuiser dans l'allonge fermée à sa partie infé-



(G. Fontaine, Paris).

Fig. 83. — Digesteur continu de Payen.

rieure par un tampon d'amiante ou de coton. On place dans le tube de sûreté supérieur un peu du liquide employé.

On chauffe le ballon au bain-marie et on fait bouillir doucement le dissolvant : les vapeurs dégagées montent par le tube latéral, se condensent dans le ballon supérieur et le liquide obtenu coule sur le produit, dissout la matière grasse, descend dans le ballon inférieur, entre de nouveau en ébullition, et ainsi de suite. On peut ainsi, avec une petite quantité de dissolvant, épuiser une masse relativement considérable de produit.

On remplace avantageusement l'allonge par le tube de Soxhlet (fig. 84). On remplace dans ce cas les ballons tubulés par de simples ballons ; on met encore un tube de sûreté. Les vapeurs du dissolvant montent par le tube latéral de gauche, se condensent dans le ballon supérieur et le liquide condensé vient épuiser les produits soumis à l'essai. Le tube en siphon, placé à droite, décante d'une façon continue le liquide chargé de matière grasse et le ramène dans le ballon.

(G. Fontaine, Paris).

Fig. 84.

Digesteur de Soxhlet.

Lorsque la matière grasse est totalement réunie dans le ballon inférieur, on distille, on sèche la matière grasse à 100° et on la pèse.

Lorsqu'on emploie un liquide très volatil comme l'éther, le sulfure de carbone, il est prudent de remplacer, dans ces appareils, le tube de sûreté par un réfrigérant ascendant qui achève la condensation des vapeurs en excès et ramène le liquide condensé dans l'appareil.

VIII

SÉPARATION DES ACIDES TARTRIQUE, CITRIQUE ET MALIQUE CONTENUS DANS LES SUCS VÉGÉTAUX

MÉTHODE DE M. LINDET

On doit à M. Lindet une méthode de recherche et de séparation des acides citrique et malique [1] basée sur l'insolubilité du citrate acide de quinine et du malate acide de cinchonine, après précipitation préalable de l'acide tartrique.

On opère de la façon suivante.

On traite le suc végétal par 4 fois son volume d'un mélange en parties égales d'alcool et d'éther ; si le suc contient de l'acide tartrique libre on ajoute avec précaution de la potasse de façon à transformer cet acide en bitartrate. On abandonne vingt-quatre heures ; on a ainsi séparé l'acide tartrique sous forme de précipité de bitartrate de potasse.

On sépare le liquide éthéro-alcoolique, on évapore l'éther et l'alcool, et on précipite les acides qui restent par un excès de sous-acétate de plomb. On filtre, on lave le précipité et on le décompose par un courant d'hydrogène sulfuré ; on remet ainsi les acides en liberté.

On lave le précipité de sulfure de plomb et on évapore le liquide filtré, dans le vide, jusqu'à consistance sirupeuse.

On reprend le résidu par l'alcool méthylique aussi concentré que possible et on fait un volume connu.

On prend alors un volume mesuré du liquide, on l'étend d'alcool méthylique de façon que la solution soit à 2,5 p. 100 d'acide environ, et on y ajoute des quantités croissantes de quinine en poudre jusqu'à ce que la liqueur, après quelque temps d'agitation, se prenne en masse cristalline. La quantité de quinine ajoutée ne d

[1] *Comptes rendus de l'Académie*, t. CXXII, p. 1135.

pas dépasser 160 à 170 p. 100 de l'acide citrique supposé dans la liqueur.

Il faut éviter, en effet, d'ajouter un excès de quinine qui redissoudrait, momentanément du moins, le citrate acide et formerait du citrate neutre plus soluble. Quand les proportions de quinine qu'il convient d'ajouter ont été ainsi déterminées, on traite le reste du liquide par la quantité de quinine que le calcul montre nécessaire. On filtre après vingt-quatre heures de repos, et l'on recommence, sur les eaux mères, la même opération.

Si le liquide n'a pas précipité dans ces conditions, c'est-à-dire s'il ne renferme pas d'acide citrique, on y recherche l'acide malique en ajoutant encore, dans un volume connu de la liqueur méthylique, la plus concentrée possible, des quantités croissantes de cinchonine dont la dose maxima doit être fixée à 140-150 p. 100 de la quantité d'acide malique estimé.

Dans les cas où les deux acides coexistent, on peut, quand les liqueurs ne précipitent plus par la quinine, ajouter la cinchonine, dont l'action n'est pas gênée par la quinine en excès.

Il est facile de retirer, des sels de quinine et de cinchonine obtenus, les acides correspondants ; il suffit d'ajouter, à la solution aqueuse de ces sels, de l'ammoniaque, de filtrer pour séparer l'alcaloïde, de précipiter la liqueur par le sous-acétate de plomb, pour décomposer ensuite le précipité par l'hydrogène sulfuré.

On peut également insolubiliser la base par la baryte et décomposer le sel de baryte par l'acide sulfurique.

IX

DOSAGE DES MATIÈRES SUCRÉES

Réactif :

Liqueur de Fehling.

Il existe plusieurs formules de préparation de cette liqueur. Nous donnerons celle de Boussingault :

On dissout 40 grammes de sulfate de cuivre cristallisé pur dans 200 centimètres cubes d'eau bouillante.

D'autre part, on dissout :

160 grammes de tartrate neutre de potasse et 130 grammes de soude caustique en plaques dans 600 centimètres cubes d'eau chaude.

On mélange les deux solutions, on fait bouillir pendant quelques minutes, on laisse refroidir, on sépare par décantation le dépôt qui a pu se former et on complète le volume à un litre.

Observation. — Si l'on prépare une grande quantité de liqueur de Fehling en une seule fois, il est bon, si l'on veut qu'elle se conserve bien, de la répartir en un certain nombre de petits flacons et de la placer à l'abri de la lumière.

Dans tous les cas, avant de l'employer, il faudra vérifier si elle ne précipite pas d'oxyde de cuivre quand on la porte à l'ébullition ; si cette précipitation a lieu, il faut éliminer le précipité avant d'employer la liqueur. Cette observation est surtout importante quand on fait le dosage du sucre par pesée du précipité.

Sous-acétate de plomb. — On pèse 300 grammes d'acétate de plomb que l'on introduit dans un ballon de un litre avec de l'eau. Quand la dissolution est complète, on ajoute 150 grammes de litharge finement pulvérisée. On laisse dissoudre, on affleure à un litre et on filtre.

1° GLUCOSE ET SACCHAROSE

Parmi les matières sucrées que le chimiste aura à analyser, celles qu'il rencontrera le plus fréquemment sont le *glucose* et le *saccharose*.

Le *glucose* est un sucre qui possède la propriété de fermenter directement sous l'influence de la levure de bière. C'est un sucre réducteur, c'est-à-dire qu'il possède la propriété de réduire la liqueur de Fehling. On entend par là que mis en présence de cette liqueur, à l'ébullition, il lui enlève une partie de l'oxygène qu'elle contient combiné avec le cuivre, ce qui a pour effet de précipiter ce cuivre à l'état de protoxyde. Si la matière sucrée est en quantité suffisante pour que la réaction soit complète la liqueur ne contenant plus de cuivre en solution perd sa couleur bleue caractéristique.

Le *saccharose* ne fermente pas directement et il ne réduit pas la liqueur cuivrique.

Toutefois, il acquiert les mêmes propriétés que le glucose, quand on lui fait subir l'inversion. Cette inversion se produit quand on le met en présence des acides étendus : elle est plus rapide à chaud qu'à froid. Elle a pour effet de transformer le saccharose en un mélange de glucose et de lévulose ; la réaction est indiquée par la formule :

$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Le calcul montre que 95 grammes de saccharose donnent 100 grammes de sucre réducteur.

2° DOSAGE DU GLUCOSE

Le chimiste aura à doser le glucose, soit dans des produits végétaux de nature variable, soit dans des produits industriels, glucose massé, glucose granulé, sirops de glucose, etc.

Le dosage du glucose est fondé sur la propriété qu'a ce corps de réduire la liqueur de Fehling, et de précipiter de cette liqueur une quantité de sous-oxyde de cuivre proportionnelle à son poids.

Deux procédés sont usités pour ce dosage :

1° Procédé par décoloration de la liqueur titrée ;

2° Procédé par pesée du cuivre précipité.

1° PROCÉDÉ PAR DÉCOLORATION DE LA LIQUEUR DE FEHLING

Titrage de la liqueur de Fehling. — Titrer la liqueur de Fehling, c'est déterminer combien il faut de sucre réducteur pour précipiter complètement le cuivre d'un volume connu de cette liqueur : 10 centimètres cubes par exemple.

Pratiquement, voici comment on opérera pour faire ce titrage.

On pèse $0^{gr},95$ de sucre candi blanc, on l'introduit dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes avec environ 75 centimètres cubes d'eau. On ajoute environ 1 gramme d'acide sulfurique dilué dans 10 centimètres cubes d'eau et on maintient au bain-marie bouillant pendant vingt minutes environ. Au bout de ce temps l'inversion est complète, c'est-à-dire que le saccharose est entièrement transformé en un mélange de glucose et de lévulose. Comme 95 de saccharose donnent 100 de sucre réducteur, la liqueur contient donc en réalité 1 gramme de glucose. On refroidit, on complète à 200 centimètres cubes ; on a ainsi une liqueur contenant exactement 5 grammes de glucose par litre. On l'introduit dans une burette graduée.

On mesure d'autre part 10 centimètres cubes de liqueur à titrer, on les introduit dans un ballon ou un tube à essai dit tube à glucose. On chauffe et on maintiendra à l'ébullition tant que l'essai durera. Cet essai se fera en laissant tomber goutte à goutte la liqueur sucrée dans la liqueur cuivrique jusqu'au moment où cette dernière aura perdu sa coloration bleue.

Il est essentiel de n'ajouter la liqueur que goutte

goutte et de faire bouillir après chaque nouvelle addition afin que la liqueur de Fehling ne se refroidisse pas sensiblement.

Après chaque ébullition on observe la couleur de la liqueur ; on voit la coloration diminuer de plus en plus, pour arriver à un point où elle est si faible qu'une goutte de liqueur sucrée suffit à la faire disparaître complètement. C'est ce point qu'il importe de bien saisir, car il indique que la réaction est terminée. Pour bien observer la couleur, le mieux est de regarder le liquide par transparence en prenant comme point de repère une surface blanche bien éclairée. Une certaine habitude est nécessaire pour saisir le moment précis où l'on doit s'arrêter.

Dans le cas où on ne saisirait pas bien le moment où la liqueur est décolorée, on peut remarquer que la décoloration complète se produit au moment où il n'y a plus de cuivre en solution, ce que l'on peut rechercher au moyen d'un réactif sensible du cuivre, le ferrocyanure de potassium par exemple. On prélève une goutte de la solution au moyen d'un agitateur, on la met sur une soucoupe avec du ferrocyanure ; quand ce réactif ne donne plus la coloration rouge-brun caractéristique du cuivre, c'est que tout ce métal est précipité.

Il est essentiel de remarquer que l'opération doit être conduite rapidement, sans quoi une partie du cuivre précipité pourrait se combiner à l'oxygène de l'air et rentrer en solution, ce qui redonnerait à la liqueur sa couleur bleue. C'est pour la même raison que le mélange laissé au repos une fois l'opération terminée redevient bleu et qu'il n'y aura pas lieu de s'étonner de ce fait.

La réaction terminée, la lecture de la burette indique le volume de liqueur sucrée qui a été nécessaire pour saturer 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Supposons qu'il ait fallu $12^{cc},6$ de liqueur sucrée. Ces $12^{cc},6$ représentent $\frac{5 \times 12,6}{1\,000} = 0,0626$ de glucose. Nous

dirons donc que 10 centimètres cubes de la liqueur cuivrique correspondent à $0^{gr},0625$ de glucose.

Dosage. — Connaissant le titre de la liqueur cuivrique, il sera facile de résoudre le problème inverse, c'est-à-dire de savoir combien telle liqueur sucrée donnée renferme de glucose.

Il suffira de rechercher, en opérant comme il vient d'être expliqué, combien il faudra de la liqueur à analyser pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling et on en déduira que le volume qui a été nécessaire contient 0,0625 de sucre réducteur.

Si la matière à analyser est solide, on commence par en faire une solution d'un poids connu dans un volume d'eau connu. Dans presque tous les cas, avant de faire l'essai, il est nécessaire de déféquer la liqueur, c'est-à-dire de la débarrasser d'un certain nombre de matières qui gêneraient pour bien observer la réaction. La défécation se fait au moyen du sous-acétate de plomb.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de doser le glucose dans un glucose massé. On pèse 1 gramme de matière que l'on introduit dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes avec environ 75 centimètres cubes d'eau. On ajoute goutte à goutte du sous-acétate jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Puis on complète le volume à 100 et on filtre sur un filtre à pli. La liqueur filtrée est introduite dans la burette graduée et on cherche combien il faut de cette liqueur pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling.

Supposons qu'il ait fallu n centimètres cubes. C'est donc que ces n centimètres cubes contiennent 0,0625 de glucose. Donc 100 centimètres cubes ou 1 gramme de matière contiennent $\frac{0{,}0625 \times 100}{n}$.

On opérera toujours de la même façon, quelle que soit la matière à analyser, qu'on soit en présence de produits

ndustriels ou de produits végétaux liquides ou solides. Seulement on remarquera que si dans le cas précédent quelques gouttes de sous-acétate ont suffi pour déféquer, l est des cas où la matière à analyser contenant beaucoup l'impuretés il est nécessaire d'ajouter davantage de sous-acétate. Il faudra dans tous les cas en mettre assez pour qu'une nouvelle addition de réactif ne produise plus de précipité en évitant néanmoins d'en mettre un trop grand excès.

Observation. — Dans tous les cas, une bonne précaution à observer est de prendre autant que possible un poids tel de matière dissous dans une quantité telle de liquide que le degré de concentration en glucose de la liqueur soit aux environs de 1/2 p. 100, car il est également incommode d'avoir à faire l'essai sur des liqueurs trop concentrées ou trop diluées. Dans tous les dosages délicats un premier essai préalable fait rapidement indiquera les proportions à employer. Si par exemple on voit que la matière à analyser contient environ 10 p. 100 de glucose, on prendra 5 grammes de matière que l'on dissoudra dans 100 d'eau, etc.

Observation. — Les résultats obtenus en opérant comme nous venons de l'indiquer donnent le glucose à l'état anhydre ; mais le glucose contient une molécule d'eau de cristallisation qu'il ne perd qu'à 100°. Si donc on veut le calculer à l'état hydraté, il faudra multiplier le nombre trouvé pour le glucose anhydre par le coefficient 1,1.

2° procédé par pesée du précipité

Dans certains cas, il est difficile d'observer le moment où la liqueur est décolorée. Ceci se produit par exemple quand on est en présence de certaines matières qui

prennent au contact de la liqueur de Féhling des couleurs vertes ou brunes qui masquent la couleur bleue de la liqueur.

Dans tous les cas où la décoloration paraît incertaine, on aura recours au procédé par pesée du précipité qui donne d'ailleurs toujours des résultats plus précis et plus certains que le premier. Le procédé que nous allons décrire est dû à M. Aimé Girard. Voici en quoi il consiste : on prend un volume connu de la liqueur à analyser que l'on mélange, à la température de l'ébullition, avec la liqueur de Fehling en quantité indéterminée, mais plus que suffisante pour réagir sur la totalité du glucose. On recueille le précipité, on le ramène à l'état de cuivre métallique en le réduisant par un courant d'hydrogène. Du poids du cuivre trouvé on déduit la quantité de sucre contenu dans le volume de liqueur employée.

Pratiquement on opère de la façon suivante : On prend un tube de Soxhlet. On place au fond une petite spirale de platine et au-dessus un tampon d'amiante convenablement serré. On chauffe le tube ainsi préparé avec une lampe à alcool dans un courant d'air chaud pour chasser l'humidité, ou plus simplement on le met à l'étuve et quand son poids est devenu constant, on note ce poids P. On prend alors un ballon à deux tubulures tel que celui qui est représenté dans la figure 85. On le fixe sur un valet au moyen d'un support. Dans la tubulure verticale on assujettit le tube de Soxhlet au moyen d'un bouchon ; par l'autre tubulure, le ballon sera mis en relation avec une trompe. A l'extrémité libre du tube de Soxhlet est fixé un entonnoir. L'appareil ainsi préparé est prêt pour le dosage.

On prend alors un poids connu de la matière à doser ; on la dissout dans l'eau, on défèque, on amène à un volume connu ; on filtre, comme il a été dit précédemment. On prélève un volume déterminé de la liqueur

filtrée que l'on met dans un ballon et on porte à l'ébullition.

On fait bouillir d'autre part la liqueur de Fehling dans le ballon muni d'une pince de la figure 85.

Fig. 85. — Dosage des sucres par la méthode de M. Aimé Girard.

Quand les deux liquides sont bouillants, on verse dans la liqueur de Fehling la solution sucrée et on maintient à l'ébullition quelques instants. Il doit y avoir de la liqueur de Fehling en excès ; on s'en assure soit en observant la couleur du mélange, soit en vérifiant s'il y a du cuivre en solution, comme il a été dit précédemment.

On verse alors une portion du mélange dans l'entonnoir qui surmonte le tube de Soxhlet. Il faut toujours

qu'il y ait dans le tube une certaine hauteur de liquide au-dessus du tampon d'amiante ; pour cela il faut laisser s'échapper un peu de l'air emprisonné dans le tube, ce que l'on fait en soulevant légèrement l'entonnoir et en le replaçant immédiatement. On fait alors l'aspiration avec la trompe pour faciliter la filtration ; on règle cette aspiration de façon à ce que la liqueur filtre goutte à goutte au début. On observe en même temps si le précipité ne passe pas au travers du tampon d'amiante. Avec une certaine habitude, on arrive à faire des tampons convenablement serrés, c'est-à-dire permettant une filtration assez rapide, sans toutefois laisser passer le précipité.

A mesure que le liquide s'écoule, on en verse de nouvelles portions sur l'entonnoir afin d'éviter que l'air ne vienne au contact du précipité rassemblé sur le tampon. Quand on a versé tout le liquide, on lave le ballon qui le contenait plusieurs fois avec de l'eau bouillante. Les eaux de lavage sont versées sur l'entonnoir ; on lave également à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante l'entonnoir et le précipité, en évitant que le tube se vide complètement. Quand on a suffisamment lavé, on verse une petite quantité d'alcool pour terminer le lavage. On retire alors le tube de Soxhlet, on le met à l'étuve.

Quand il est sec, on desserre un peu le tampon d'amiante au moyen d'un fil de platine en évitant de laisser tomber soit de l'amiante, soit du précipité, puis on fixe le tube à l'extrémité d'un appareil à hydrogène. On laisse l'hydrogène se dégager quelques instants, puis avec une lampe à alcool on chauffe le précipité. On le voit d'abord devenir noir, puis reprendre une coloration rouge, qui indique que l'opération est terminée. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène. On pèse. Soit P' le poids trouvé. P'—P donne le poids du précipité à l'état de cuivre métallique.

On a reconnu que 1 gramme de cuivre correspond à $0^{gr},569$ de glucose.

Il suffira donc de multiplier le poids du cuivre P'—P par 0,569 pour avoir le poids de sucre contenu dans le volume de liqueur sur lequel on a fait l'essai.

On obtient ainsi le poids du glucose anhydre. Pour avoir le glucose hydraté, il faudra multiplier par le coefficient 1,1.

3° DOSAGE DU SACCHAROSE

I. — Cas où la liqueur à analyser ne contient pas de glucose.

Deux méthodes peuvent être employées pour ce dosage :
Méthode par inversion ;
Méthode par polarisation.

1° DOSAGE PAR INVERSION

Le principe de la méthode est le suivant : invertir le saccharose, c'est-à-dire le transformer en sucre réducteur (glucose et lévulose) et doser ce sucre réducteur. A la condition qu'il n'y ait pas de glucose préexistant, la quantité de sucre réducteur trouvée multipliée par 0,95 donne la quantité de saccharose contenu dans la liqueur.

Pratiquement voici comment on opérera : supposons par exemple qu'il s'agisse de doser le sucre dans du jus de betterave. On s'assure d'abord qualitativement, par action directe sur la liqueur de Fehling, que ce jus ne contient pas de glucose, ce qui est le cas le plus général. Puis on prend 5 centimètres cubes de jus que l'on met dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes avec environ 150 centimètres cubes d'eau. On ajoute environ 1 gramme d'acide sulfurique dilué dans 10 centimètres cubes d'eau. On met au bain-marie et on chauffe pendant vingt à vingt-cinq minutes. Au bout de ce temps l'inversion est

complète. On refroidit, on ajoute du sous-acétate de plomb en quantité suffisante pour neutraliser l'acide et déféquer complètement la liqueur. On complète le volume à 250, on agite vigoureusement et on filtre. Sur la liqueur filtrée on dosera le glucose par l'une des deux méthodes précédemment indiquées.

Supposons par exemple que l'on ait trouvé que 100 centimètres cubes de liqueur contient 0,35 de glucose. Nous dirons : 250 de liqueur correspondant à 5 centimètres cubes de jus direct contiendront $\frac{0,35 \times 250}{100}$ exprimé en glucose ; 100 de jus contiendront donc $\frac{0,35 \times 250 \times 100}{100 \times 5} =$ 17,50 de glucose, c'est-à-dire en saccharose : $17,50 \times 0,95 = 16,625$.

On opérera toujours de la même façon, quelle que soit la matière à analyser. Si la matière est solide on en prendra un poids connu ; on ajoutera la quantité d'acide suffisante pour rendre le milieu légèrement acide ; on maintiendra au bain-marie bouillant pendant vingt à vingt-cinq minutes ; on déféquera, on complétera à un volume connu et on filtrera ; puis on effectuera le dosage du glucose. Le chiffre trouvé multiplié sur 0,95 donnera le poids de saccharose. Dans tous les cas la liqueur sucrée devra être autant que possible convenablement diluée de façon à contenir environ 1/2 p. 100 de glucose.

Observation. — Toutes les fois que la matière à analyser contiendra des substances telles que l'amidon capable de donner sous l'influence de l'acide des corps réduisant la liqueur de Fehling, il faudra d'abord épuiser la matière par l'eau ou l'alcool étendu et faire le dosage du sucre sur les liqueurs de lavage, en ayant soin, si l'on a employé l'alcool, d'évaporer à sec et de reprendre par l'eau. Dans certains dosages délicats, il sera même prudent de ne faire l'inversion qu'après avoir préalablement déféqué et filtré.

Méthode Clerget. — La méthode Clerget consiste à pratiquer l'inversion dans des conditions bien déterminées que nous allons indiquer. A 100 centimètres cubes de la liqueur à analyser on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On met le tout dans un bain-marie et l'on s'arrange pour amener la température du liquide à être de 68° au bout de douze à quinze minutes. On laisse refroidir et on dose le sucre réducteur.

Cette méthode a l'avantage de fournir des résultats comparatifs.

2° DOSAGE PAR EMPLOI DU POLARIMÈTRE

Nous allons d'abord expliquer rapidement comment se fait une lecture au polarimètre, sans donner de cet appareil une description complète, qui ne saurait entrer dans le cadre de cet ouvrage.

Nous ne parlerons d'ailleurs que du polarimètre Laurent à lumière jaune et qui est représenté par la figure 86.

En avant, est la source lumineuse composée de deux becs de gaz : au-dessus de la flamme de chacun de ces becs se trouve en A une petite corbeille de platine dans laquelle on place un petit cristal de chlorure de sodium fondu qui devra être fréquemment renouvelé. La distance de la flamme à l'extrémité B de la lunette doit être de 20 centimètres environ.

A l'autre extrémité en O est le porte-oculaire. Il est mobile dans un étui, on l'enfonce ou on le retire à volonté de façon à ce que chaque opérateur puisse amener l'image éclairée à la distance de sa vision distincte.

Le cadran C placé en avant porte 2 graduations : celle intérieure qui correspond au vernier gauche est en centièmes de sucre, le vernier donne les dixièmes de division, c'est-à-dire les millièmes de sucre ; elle comprend 400 divisions à droite et 200 à gauche. La seconde division

correspond au vernier de droite, elle est complète et com-

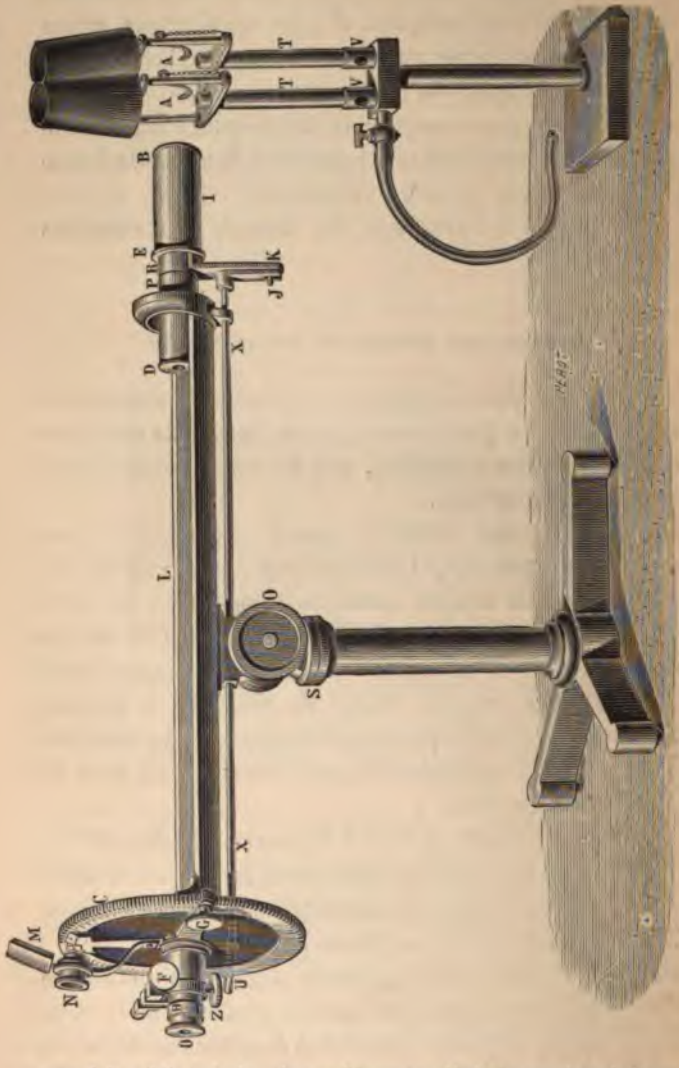


Fig. 86. — Saccharimètre de Laurent.

prend les 360° de la circonférence divisés en demi-degrés; le vernier donne les angles de rotation de deux minutes.

Les verniers sont portés par une alidale mobile le long du cadran et dont le mouvement est commandé par le bouton G. Ce bouton G entraîne dans son mouvement en même temps que l'alidade un prisme spécial appelé analyseur; sa rotation a pour effet de modifier la marche des rayons lumineux dans l'appareil.

La gouttière L reçoit les tubes renfermant les solutions à polariser. On emploie des tubes de plusieurs longueurs Ils ont 10, 20, 30, 40 ou 50 centimètres. Ils sont fermés à chacune de leur extrémité par un galet de verre mobile, qui est lui-même fixé au moyen d'une douille métallique à vis.

Si l'on place l'œil en O, on voit deux demi-disques qui seront généralement inégalement éclairés. Ils seront

Fig. 87. — Images des demi-disques lumineux.

par exemple comme l'indique la figure *a* (fig. 87). Si on fait tourner le bouton G, on voit alors peu à peu les teintes s'égaliser, et il arrive un moment où les deux demi-disques sont également éclairés comme en *b*.

Faire une lecture au polarimètre, c'est, l'appareil étant préalablement au O, amener les deux demi-disques à être également éclairés et à lire sur le cadran C de quel angle on a fait tourner l'alidade et l'analyseur, dont les mouvements sont solidaires.

Pour bien saisir le point d'égal éclairement, une certaine habitude est nécessaire. Un moyen commode

consiste à dépasser le point, puis à revenir en arrière en le dépassant encore, et ainsi de suite, en diminuant de plus en plus l'amplitude des oscillations pour s'arrêter au point précis où les deux teintes sont d'une égale intensité.

Réglage de l'appareil. — Supposons que l'on ait placé dans l'appareil un tube contenant de l'eau distillée. On amène les deux demi-disqnes à être également éclairés. On doit alors être au zéro, c'est-à-dire que le zéro du cadran et celui du vernier doivent coïncider. S'ils ne coïncidaient pas, il faudrait régler l'appareil. Pour cela, on amènera le zéro du cadran et celui du vernier à coïncider en agissant sur le bouton G ; puis, en agissant sur le bouton F, on amène les teintes de deux demi-disques à une égale intensité. L'appareil se trouve alors réglé.

Polarisation. — Supposons maintenant que l'on interpose, au lieu d'un tube à eau distillée, un tube contenant une solution d'une substance possédant un pouvoir rotatoire. Pour ramener au point d'égal éclairement, il faudra agir sur le bouton G. On aura tourné d'un certain angle à gauche ou à droite, qui est donné par la formule :

$$p = \frac{p\alpha l}{V}$$

p étant le poids de la matière en solution dans le volume V du tube qui contient le liquide ; α, le pouvoir rotatoire moléculaire de la matière ; l la longueur du tube.

L'angle de déviation est donc proportionnel à $\frac{p}{V}$, c'est-à-dire au degré de concentration de la solution, au pouvoir rotatoire α et à la longueur du tube l.

Pour le saccharose $\alpha = 67°,31$ ou $67°,18'$.

On voit que l'angle de déviation sera d'autant plus

grand que la solution sera plus riche en sucre, et que le tube employé est plus long. Comme il faut faire en sorte que l'angle de déviation soit suffisamment grand, on devra employer des tubes d'autant plus longs que la solution sera moins riche en sucre.

Saccharimétrie. — Ceci posé, voici comment on dose le sucre par polarisation. Après avoir préalablement déféqué la liqueur, l'avoir amenée à un volume connu et filtrée autant de fois qu'il est nécessaire pour avoir un liquide bien clair, on introduit cette liqueur filtrée dans un tube de polarimètre, en ayant soin de le remplir bien exactement pour qu'il n'y ait pas de bulle d'air. On porte au polarimètre, on lit l'angle dont il a fallu faire tourner l'analyseur, et de cet angle on déduit le poids de sucre p. 100 en volume de la liqueur.

Ce poids p peut être calculé au moyen de la formule que nous venons de donner. On a, en effet :

$$p = \frac{\rho V}{\alpha l}$$

Mais la graduation en centièmes de sucre du polarimètre Laurent et la table que nous donnons permettent, sans qu'il soit besoin de faire de calculs, de connaître immédiatement la teneur p. 100 de sucre d'une matière solide ou d'une solution.

Si la matière est solide, on en prélève un poids de $16^{gr},19$, qui est le poids dit normal ; on dissout la matière pesée dans l'eau, on défèque au sous-acétate de plomb, on complète à 100 centimètres cubes, on filtre et on fait la lecture au polarimètre avec le tube de 20 centimètres. Le chiffre lu sur la graduation saccharimétrique donne immédiatement la teneur p. 100 en sucre de la matière.

Au lieu de $16^{gr},19$, on pèse aussi $16^{gr},20$ de matière.

Table pour l'usage du polarimètre correspondant aux degrés lus à l'échelle saccharimétrique. (*Tube de* 20 *centim.*)

Nombres lus au polarimètre.	Sans 1/10 déféquant.	Avec 1/10 déféquant.	Nombres lus au polarimètre.	Sans 1/10 déféquant.	Avec 1/10 déféquant.
1	0,162	0,178	41	6,642	7,306
2	0,324	0,356	42	6,804	7,484
3	0,486	0,535	43	6,966	7,663
4	0,648	0,713	44	7,128	7,841
5	0,810	0,891	45	7,290	8,019
6	0,972	1,069	46	7,452	8,197
7	1,134	1,247	47	7,614	8,375
8	1,296	1,426	48	7,776	8,554
9	1,458	1,604	49	7,938	8,732
10	1,620	1,782	50	8,100	8,910
11	1,782	1,960	51	8,262	9,088
12	1,934	2,138	52	8,424	9,266
13	2,106	2,317	53	8,586	9,445
14	2,268	2,495	54	8,748	9,623
15	2,430	2,673	55	8,910	9,801
16	2,592	2,851	56	9,072	9,979
17	2,754	3,029	57	9,234	10,157
18	2,916	3,208	58	9,396	10,336
19	3,078	3,386	59	9,558	10,514
20	3,240	3,564	60	9,720	10,692
21	3,402	3,742	61	9,882	10,870
22	3,564	3,920	62	10,044	11,048
23	3,726	4,099	63	10,206	11,227
24	3,888	4,277	64	10,368	11,405
25	4,050	4,455	65	10,530	11,583
26	4,212	4,633	66	10,692	11,761
27	4,374	4,811	67	10,854	11,939
28	4,536	4,990	68	11,016	12,118
29	4,698	5,168	69	11,178	12,296
30	4,860	5,346	70	11,340	12,474
31	5,022	5,524	71	11,502	12,652
32	5,184	5,702	72	11,664	12,830
33	5,346	5,881	73	11,826	13,009
34	5,508	6,059	74	11,988	13,187
35	5,670	6,237	75	12,150	13,365
36	5,832	6,415	76	12,312	13,543
37	5,994	6,593	77	12,474	13,721
38	6,156	6,772	78	12,636	13,900
39	6,318	6,950	79	12,798	14,078
40	6,480	7,128	80	12,960	14,256

au polarimètre.	Sans 1/10 déféquant.	Avec 1/10 déféquant.	Nombres lus au polarimètre.	Sans 1/10 déféquant.	Avec 1/10 déféquant.
1	13,122	14,434	96	15,552	17,107
2	13,284	14,612	97	15,714	17,285
3	13,446	14,791	98	15,876	17,464
4	13,608	14,969	99	16,038	17,642
5	13,770	15,147	100	16,200	17,820
6	13,932	15,325			
7	14,094	15,503	0,1	0,016	0,018
8	14,256	15,682	0,2	0,032	0,036
9	14,418	15,860	0,3	0,049	0,053
0	14,580	16,038	0,4	0,065	0,071
1	14,742	16,216	0,5	0,081	0,089
2	14,904	16,394	0,6	0,097	0,107
3	15,066	16,573	0,7	0,113	0,125
4	15,228	16,751	0,8	0,130	0,143
5	15,390	16,929	0,9	0,146	0,160

chiffre de 16gr,19, qui est le chiffre officiel, a été par MM. Aimé Girard et de Luynes [1].

'il s'agit d'une liqueur quelconque, la table que nous nons fait connaître directement le sucre contenu dans en volume de la liqueur.

ette table a été faite en prenant le poids normal égal 6gr,20. Elle sert pour la graduation saccharimétrique. regard de la colonne des nombres lus au polarimètre, rouvent deux colonnes : la première donne la teneur

e chiffre fait actuellement l'objet d'une discussion. Une commission née par M. le Ministre des Finances et de laquelle font partie A. Girard et de Luynes procède à une nouvelle détermination de le α. Au congrès des Chimistes de sucrerie et de distillerie réuni en sous la présidence d'honneur de M. Berthelot et la présidence effec- de M. Lindet, professeur à l'Institut national agronomique, on a té sur la valeur de l'angle α et soutenu que la prise d'essai normale it être élevée de 16gr,19 à 16gr,29 ou 16gr,32. Nous maintenons néan- s le premier chiffre jusqu'à ce qu'un autre soit reconnu officielle-

réelle de sucre p. 100 de la liqueur polarisée ; la seconde donne directement le sucre p. 100 d'une liqueur à laquelle on a ajouté un dixième de son volume pour la déféquer.

Supposons, par exemple, que l'on ait lu 127,8 pour une liqueur à laquelle on a ajouté 1/10 de sous-acétate :

100	correspondent à	17,820
27	—	4,811
0,8	—	0,143
127,8	—	22,774

La liqueur contient donc 22,774 p. 100 de sucre en volume.

La table est faite pour les lectures au moyen du tube de 20 centimètres. Si l'on employait d'autres tubes, il suffit de remarquer que le poids p est inversement proportionnel à la longueur des tubes. Il suffira alors de multiplier les nombres lus à la table par les coefficients suivants :

Pour le tube de	10	le coefficient sera	2
—	30	—	2/3
—	40	—	1/2
—	50	—	2/5

4° DOSAGE DES DEUX SUCRES

Supposons maintenant le cas général où la liqueur contient du glucose et du saccharose. On ne peut pas employer la polarisation, le glucose ayant un pouvoir rotatoire différent de celui du saccharose et du sucre inverti.

Sur une portion de la liqueur préalablement déféquée, on dose le sucre réducteur comme il a été indiqué au dosage du glucose.

Sur une autre portion, on fait l'inversion, et le sucre réducteur dosé, après cette inversion, donne la somme

u glucose préexistant et du glucose d'inversion. On etranche du chiffre ainsi trouvé celui qui a été trouvé our la première analyse, et cette différence multipliée ar 0,95 donne le poids du saccharose.

X

ANALYSES DE SUCRERIE

Parmi les analyses que le chimiste de sucrerie aura à xécuter, il en est un certain nombre qui ont déjà été écrites en d'autres parties de cet ouvrage. Telles sont es analyses de chaux, charbon, soufre, etc. Nous n'y eviendrons donc pas. Nous décrirons simplement l'analyse es betteraves et des sucres fabriqués, ainsi que les ifférentes analyses de contrôle qui se font en cours de brication.

I. — Analyse des betteraves.

Prise d'échantillon. — Que l'on ait à prélever un hantillon sur une voiture ou sur un silo, il faudra ujours prendre soin de prélever les racines dans toutes s parties du tas et de les prendre de toute grosseur. il y a des betteraves pourries ou malades, on pourra déterminer la proportion, mais l'analyse ne devra être ite que sur les racines saines.

Si la betterave a été gelée, il faut attendre, pour en ire l'analyse, qu'elle soit entièrement dégelée. Avant e procéder à l'analyse, les racines devront être décol-tées, c'est-à-dire que l'on coupe le collet au niveau du oint où les feuilles prennent naissance. Puis les racines ont lavées et séchées

Déterminations à effectuer :

I. Poids moyen.
II. Densité du jus.

III. Degré saccharimètre apparent.
IV. Sucre pour 100 centimètres cubes de jus.
V. Sucre pour 100 grammes de racines.
VI. Calcul du poids de jus pour 100 de racines.
VII. Cendres.
VIII. Evaluation de la matière sèche.
IX. Calcul du quotient de pureté.
X. Calcul du quotient salin.
XI. Valeur proportionnelle.

I. — POIDS MOYEN

Dans certains cas, il est intéressant de connaître le poids moyen des racines. On prend un certain nombre de racines de toute grosseur représentant, aussi exactement que possible, l'échantillon moyen. On les pèse. Ce poids, divisé par le nombre des racines, donne le poids moyen.

II. — DENSITÉ DU JUS

Il faut d'abord râper la betterave et presser la pulpe Nous ne décrirons pas les râpes et les presses qui sont employées pour cela. Elles sont d'ailleurs très nombreuses.

Le jus est recueilli d'abord dans une capsule, on le laisse reposer quelques instants pour permettre aux impuretés de tomber au fond et aux bulles d'air de se dégager. On décante alors dans une éprouvette en faisant couler le jus sur le bord pour éviter la production de mousse. On laisse encore reposer quelques instants; s'il y a de la mousse, on la chasse par une goutte d'éther, puis on plonge le densimètre très doucement. On ne fera la lecture que lorsque le densimètre n'oscille plus. Il faut quelquefois attendre quinze à vingt minutes avant qu'il reste stationnaire.

On prend ensuite la température du jus, et, d'après cette température, on fera une correction à la densité trouvée. La correction à faire est indiquée par la table suivante empruntée à M. H. Pellet :

A RETRANCHER		A AJOUTER		A AJOUTER	
+ 5°	1,5	+ 16°	0,2	+ 27°	3,1
+ 6°	1,4	+ 17°	0,5	+ 28°	3,4
+ 7°	1,3	+ 18°	0,7	+ 29°	3,7
+ 8°	1,2	+ 19°	1,0	+ 30°	4,0
+ 9°	1,1	+ 20°	1,2	+ 31°	4,3
+ 10°	1,0	+ 21°	1,5	+ 32°	4,6
+ 11°	0,9	+ 22°	1,7	+ 33°	4,9
+ 12°	0,7	+ 23°	2,0	+ 34°	5,2
+ 13°	0,5	+ 24°	2,2	+ 35°	5,5
+ 14°	0,2	+ 25°	2,5	+ 36°	5,9
+ 15°	0,0	+ 26°	2,8	+ 37°	6,3

Au lieu du densimètre, on peut employer, surtout lorsqu'on n'a que très peu de jus, la balance de Mohr, qui a été décrite au chapitre de l'*Analyse des huiles*.

III. DÉTERMINATION DU DEGRÉ SACCHARIMÉTRIQUE APPARENT

On appelle degré saccharimétrique apparent, ou degré saccharimétrique d'un jus, la quantité de sucre qui serait contenue dans une dissolution faite uniquement de sucre pur et d'eau et qui aurait la même densité que ce jus.

Si l'on admet, ce qui n'est d'ailleurs que très approximatif, que les matières en dissolution dans le jus autres que le sucre, ont la même densité que le sucre, on voit que le degré saccharimétrique apparent n'est pas autre chose que la quantité de matière sèche p. 100 de jus.

Des aréomètres spéciaux appelés saccharomètres donnent directement le degré saccharimétrique apparent.

Si l'on n'a pas de saccharomètre à sa disposition, on

peut se servir des tables établies par Balling et Brix que nous reproduisons ci-dessous ; elles donnent la teneur apparente en sucre pour 100 centimètres cubes d'un jus de densité donnée.

Tables de Balling et Brix.

DENSITÉ	DEGRÉ APPARENT	DENSITÉ	DEGRÉ APPARENT	DENSITÉ	DEGRÉ APPARENT
1000	0,000	1026	6,560	1052	12,816
1001	0,258	1027	6,804	1053	13,053
1002	0,515	1028	7,048	1054	13,290
1003	0,771	1029	7,292	1055	13,527
1004	1,027	1030	7,536	1056	13,760
1005	1,282	1031	7,780	1057	14,000
1006	1,537	1032	8,024	1058	14,231
1007	1,791	1033	8,268	1059	14,562
1008	2,045	1034	8,512	1060	14,693
1009	2,299	1035	8,760	1061	14,924
1010	2,552	1036	9,000	1062	15,155
1011	2,805	1037	9,243	1063	15,386
1012	3,058	1038	9,486	1064	15,617
1013	3,310	1039	9,729	1065	15,848
1014	3,562	1040	9,972	1066	16,076
1015	3,814	1041	10,209	1067	16,310
1016	4,065	1042	10,446	1068	16,540
1017	4,316	1043	10,683	1069	16,770
1018	4,567	1044	10,920	1070	17,000
1019	4,818	1045	11,157	1071	17,230
1020	5,068	1046	11,394	1072	17,460
1021	5,818	1047	11,631	1073	17,690
1022	5,567	1048	11,868	1074	17,920
1023	5,816	1049	12,105	1075	18,150
1024	6,065	1050	12,342	1076	18,380
1025	6,314	1051	12,579	1077	18,610

Mais pour avoir la quantité réelle de sucre, il faut opérer comme nous allons l'indiquer.

IV. — SUCRE POUR 100 CENTIMÈTRES CUBES DE JUS

On prend un ballon jaugé de 100-110 centimètres cubes, on y verse du jus jusqu'au trait de 100. S'il s'est formé de la mousse qui gêne pour l'affleurement, on la fait tomber avec une goutte d'éther; on complète le volume à 110 avec du sous-acétate de plomb; on agite vigoureusement, on filtre jusqu'à ce que le liquide passe clair; on met la liqueur filtrée dans le tube de 20 centimètres en ayant soin de le rincer préalablement deux ou trois fois avec de la liqueur, puis on fait la lecture au polarimètre en lisant l'angle de déviation sur la graduation saccharimétrique. Le calcul ou plus simplement la table que nous avons donnée indique la teneur en sucre pour 100 centimètres cubes de jus.

Supposons que l'on ait lu : 101,3.

La table donne :

100	correspond à	17,820	de sucre.
1,0	—	0,178	—
0,3	—	0,053	—
101,3	—	18,051	de sucre.

Le jus contient donc 18,051 de sucre pour 100 centimètres cubes.

Sucre en poids de jus. — Si l'on veut connaître la quantité de sucre contenue dans 100 grammes de jus, il suffira de diviser la teneur en sucre pour 100 centimètres cubes par la densité.

V. — SUCRE POUR 100 GRAMMES DE RACINES

Si l'on suppose que l'on connaît exactement le nombre de grammes de jus contenu dans 100 grammes de racines, on peut par un simple calcul, déduire de la teneur

en sucre du jus la teneur en sucre des racines. C'est ainsi que l'on opère, quand on n'a besoin que d'un chiffre approché, en admettant que 100 de betteraves contiennent 95 de jus. Il suffira de multiplier le sucre en poids du jus par 0,95.

Mais le chiffre de 0,95 n'a rien d'absolu et si l'on veut avoir un chiffre exact, il faut avoir recours à un dosage direct.

Plusieurs méthodes sont usitées pour cela. On peut par exemple épuiser un poids connu de pulpe dans un digesteur au moyen de l'eau ou de l'alcool et doser le sucre dans les liquides de lavage. Mais le procédé le plus employé aujourd'hui est le procédé par digestion aqueuse à chaud, dû à M. Pellet. C'est celui-là seulement que nous décrirons.

Fig. 88.
Ballon de Pellet.

On râpe la betterave avec la râpe Pellet et Lomont ou toute autre, mais en ayant soin de râper sur toute la longueur de la racine et en cherchant à obtenir de la pulpe aussi finement divisée que possible. On mélange bien cette pulpe et on en prélève $16^{gr},09$ [1] que l'on introduit au moyen d'un entonnoir à large goulot et d'un agitateur dans un ballon spécial dit ballon Pellet de 200 centimètres cubes représenté par la figure 88. On ajoute environ 150 centimètres cubes d'eau et 5 à 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb et on met le ballon dans un bain-marie d'une température de 80° environ. On l'y laisse trente minutes. Il faut agiter de temps à autre pour faciliter le départ des bulles d'air emprisonnées dans la pulpe. Au bout de trente minutes, on refroidit et on complète le volume à 200 centimètres cubes. Il est essentiel de bien

(1) On prend un poids calculé plus faible que le poids normal pour tenir compte du volume occupé par la pulpe dans le ballon.

observer s'il ne reste pas de bulles d'air dans le liquide ; s'il en restait encore, il faudrait attendre qu'elles se soient dégagées, sans quoi le dosage serait faussé. On filtre, on fait la lecture au polarimètre avec le tube de 40. La graduation saccharimétrique donne directement le taux de sucre pour 100 de betteraves. Si l'on employait le tube de 20 il faudrait multiplier le nombre lu par 2.

Observation. — Si l'on dispose d'une râpe à disque de Keil, on obtient une pulpe beaucoup plus fine et on peut alors à la rigueur opérer à froid, c'est-à-dire se dispenser de porter au bain-marie à 80° et de refroidir ensuite. C'est la méthode par diffusion aqueuse instantanée à froid, méthode due également à M. Pellet. Mais il est toujours plus exact d'opérer à chaud si l'on en a le temps.

VI. — CALCUL DU POIDS DE JUS POUR 100 DE RACINES

Dans certains cas, il est intéressant de connaître quelle est la proportion de jus et de marc que contient la betterave. On peut déterminer le poids de marc par une méthode directe, ou une méthode indirecte.

Méthode directe. — On pèse 5 grammes de pulpe que l'on met sur un filtre taré. On lave autant de fois qu'il est nécessaire à l'eau chaude pour que les eaux de lavage ne laissent plus de résidu à l'évaporation. On porte le filtre à l'étuve, on l'y laisse jusqu'à ce qu'il ne varie plus de poids. Ce poids diminué du poids du filtre et multiplié par 20 donne la proportion du marc pour 100 de betterave.

Méthodes indirectes. — Si l'on connaît soit la quantité de sucre, soit la quantité d'eau contenue dans 100 de

betteraves et dans 100 de jus, un simple calcul permet de déterminer la proportion du poids de jus pour 100 de betteraves.

Soit x le poids de jus p. 100 de betteraves, a la teneur en matière sèche des betteraves, b la teneur en matière sèche du jus, on a :

$$x = \frac{100\ (100 - a)}{100 - b}.$$

De même, soit S le sucre p. 100 de betteraves, s le sucre p. 100 de jus en volume, et d la densité du jus; on a :

$$x = \frac{S}{\frac{s}{d}}.$$

VII. — CENDRES

On introduit 10 centimètres cubes de jus exactement mesurés dans une capsule de platine tarée. On ajoute 1 ou 2 centimètres cubes d'acide sulfurique et on évapore avec précaution, soit sur un bec Bunsen, soit à l'étuve, soit sur le bord du moufle. Quand l'évaporation est terminée, on place la capsule dans le moufle. Dès que les cendres sont blanches ou légèrement rosées, on retire la capsule; on la laisse refroidir dans le dessiccateur et on pèse. On convient de diminuer le poids des cendres de 1/10, pour corriger l'erreur que l'on a commise par l'addition de l'acide sulfurique.

VIII. — ÉVALUATION DE LA MATIÈRE SÈCHE

Dosage de l'eau dans la betterave. — A différentes hauteurs de la racine, on prélève perpendiculairement à l'axe des tranches aussi minces que possible, que l'on place sur une plaque de platine ou de verre préalablement

tarée. On détermine le poids de ces tranches fraîches ; on place ensuite dans l'étuve en ne chauffant que graduellement, et en ayant soin de ne pas dépasser la température de 100°. On ne doit pas voir apparaître de points noirs qui indiqueraient un commencement de carbonisation. Une fois la dessiccation terminée, ce que l'on reconnaît à ce que le poids ne varie plus, on note le poids définitif ; la différence avec la première pesée indique la quantité d'eau que contenait le poids de racine sur lequel a porté l'essai. On ramène à 100°. Par différence, on a la matière sèche.

Dosage de l'eau dans le jus. — On peut employer comme support du jus pendant la dessiccation, soit un plateau de platine taré, soit une capsule de platine contenant de la silice calcinée, ou encore de la ponce pulvérisée, lavée d'abord à l'acide sulfurique, puis à l'eau et séchée et calcinée. La capsule contenant une certaine quantité de silice ou de ponce est placée à l'étuve ; on note le poids quand il ne varie plus ; on répartit alors sur la surface un volume connu de jus ; on ajoute un peu d'alcool, on mélange le tout et on porte à l'étuve en observant pour chauffer les précautions indiquées plus haut. On note à nouveau le poids, quand il est devenu constant. La différence entre les deux pesées donne le poids de l'eau pour le volume de jus employé. On en déduit la quantité d'eau contenue dans 100 centimètres cubes. Connaissant l'eau p. 100 centimètres cubes de jus et la densité de ce jus, on en déduit l'eau p. 100, en poids et par différence, on a la matière sèche.

Observation. — Le dosage de l'eau est assez délicat ; il est souvent très difficile d'évaporer complètement sans qu'il y ait commencement de caramélisation. Il sera bon de triturer de temps à autre la silice ou la ponce dans

la capsule pendant la dessiccation afin de renouveler les surfaces d'évaporation.

IX. — CALCUL DU QUOTIENT DE PURETÉ

On distingue le quotient de pureté apparent et le quotient de pureté réel.

Quotient de pureté apparent. — On appelle quotient de pureté apparent du jus le rapport entre la quantité de sucre p. 100 et le degré saccharimétrique apparent. Le taux de sucre p. 100 en volume a été trouvé comme nous l'avons indiqué ; le degré saccharimétrique apparent en volume est donné par les tables de Balling et Brix.

Quotient de pureté réel. — On appelle quotient de pureté réel la quantité de sucre contenu dans 100 de matière sèche, ou, en d'autres termes, le rapport de la quantité de sucre p. 100 en poids du jus, à la quantité de matière sèche p. 100 en poids du même jus. Nous avons dit plus haut comment on dosait le sucre et la matière sèche.

Dans l'un et l'autre cas, on multiplie le résultat obtenu par 100.

X. — QUOTIENT SALIN

Le quotient salin est le rapport entre la quantité de sucre contenu dans un poids ou un volume connu de jus et la quantité de cendres contenues dans le même poids ou le même volume de ce jus.

On voit que moins le jus contient en solution de matières autres que le sucre, plus son quotient salin et son quotient de pureté seront élevés.

XI. — VALEUR PROPORTIONNELLE

On obtient la valeur proportionnelle en multipliant la teneur pour 100 en sucre du jus, par le quotient pureté, et divisant le tout par 100.

Le chiffre obtenu, étant fonction de la teneur en sucre et du quotient de pureté du jus, donne une idée de la valeur de ce dernier.

Observation. — Il n'a pas été question du dosage du glucose parce que les betteraves saines et bien conservées n'en contiennent pas. Si l'on s'adressait à des betteraves en mauvais état de conservation et que l'on reconnaisse qualitativement qu'elles contiennent du glucose, il faudrait doser le glucose et le saccharose comme il a été indiqué précédemment pour l'analyse des matières renfermant ces deux sucres.

II. — Analyse des cossettes fraîches.

Elle ne diffère en rien de l'analyse des betteraves, sauf en ce qui concerne l'échantillonnage. L'échantillon se prend généralement au moment où la cossette tombe dans le diffuseur. On prescrit à l'ouvrier de prélever au moins une poignée de cossettes par diffuseur. Ces différents échantillons partiels sont bien mélangés ensemble, et on prélève ensuite un échantillon moyen. Cet échantillon qui devra être assez volumineux est passé, soit au hache-viande, soit dans des moulins spéciaux. La pulpe obtenue est elle-même bien mélangée et on en fait l'analyse, comme il a été indiqué pour la betterave.

III. — Analyse des jus de diffusion.

Les essais à faire sont :

1° Prise de la densité ;

2° Dosage du sucre ;
3° Cendres ;
4° Quotient de pureté ;
5° Quotient salin.

Pour toutes ces déterminations, on opérera exactement comme pour le jus de betterave en tenant compte toutefois des observations suivantes.

Voici comment se prend généralement l'échantillon : dans un vase jaugé quelconque, éprouvette ou ballon, on introduit un volume de sous-acétate tel que, une fois le vase plein, il en renferme 1/10 de son volume ; on prescrit à l'ouvrier de prélever à chaque diffuseur un certain nombre de centimètres cubes, qu'il introduit dans le vase. On s'arrange pour qu'à la fin de la journée le vase soit plein. On affleure exactement et on a ainsi l'échantillon moyen. Mais il faut remarquer que cet échantillon ne peut servir ni pour la densité, ni pour les cendres. Quant à la densité, elle est prise généralement par les soins du chef diffuseur. Il est bon qu'elle soit prise à chaque diffuseur.

IV. — Analyse des cossettes épuisées.

Le seul élément à y doser est le sucre. On prélève aussi fréquemment que possible une poignée de cossettes, soit à la tombée du diffuseur, soit à l'élévateur qui les transporte aux presses ; les différents échantillons partiels sont mis dans une boîte. Toutes les deux ou trois heures, on les mélange bien et on prélève l'échantillon moyen sur lequel l'analyse est faite immédiatement. On passe d'abord ces cossettes plusieurs fois au hache-viande, si cela est nécessaire et on presse. Le jus est introduit dans un ballon de 100-110. On met du jus jusqu'au trait 100, on ajoute 2 ou 3 centimètres cubes de sous-acétate, on complète à 110, on filtre autant de fois qu'il est nécessaire

pour avoir un liquide bien clair, et on passe au polarimètre avec le tube de 50. Le résultat lu à la table multiplié par 2/5 donne le sucre pour 100 centimètres cubes de jus.

On se contente généralement de connaître le sucre pour 100 en volume du jus, car il fournit une indication suffisante sur l'épuisement des cossettes. Si toutefois l'on voulait connaître le sucre pour 100 grammes de cossettes, on pourra le doser directement comme cela a été expliqué pour la betterave. Ou bien on peut le calculer de la façon suivante. La densité du jus des cossettes épuisées étant très voisine de celle de l'eau, on admet que le sucre pour 100 centimètres cubes est égal au sucre pour 100 grammes et comme l'on admet aussi que la cossette contient 95 p. 100 de jus, en multipliant le chiffre trouvé pour le sucre de 100 centimètres cubes par 0,95, on a le sucre pour 100 grammes de cossettes.

V. — Analyse de la pulpe pressée.

On y dose l'eau pour contrôler le travail des presses et déterminer la valeur marchande de la pulpe.

La pulpe servant à l'alimentation du bétail on pourra, le cas échéant, avoir à en faire l'analyse pour apprécier sa valeur alimentaire. On ne dose guère que l'azote par la méthode de Kjeldahl (voyez *Dosage de l'azote*).

Petit jus de diffusion. — L'échantillon se prélève soit à la sortie du diffuseur, soit à la sortie des presses à cossettes. On introduit le jus dans un ballon jaugé avec 2 à 3 gouttes de sous-acétate de plomb, on affleure à 100, on filtre, on polarise au tube de 50 et on lit dans la colonne : « sans 1/10 déféquant. » On considère comme négligeable la quantité de sous-acétate qui a été ajoutée. Le chiffre lu à la table sera comme précédemment multiplié par 2/5.

VI. — Analyse des écumes de défécation.

L'échantillon doit être pris avec beaucoup de soin. On prendra des fragments sur le plus grand nombre de tourteaux possible en les prélevant sur toutes les portions du tourteau, tantôt près du centre, tantôt près du bord, tantôt dans les parties intermédiaires ; les échantillons partiels sont bien mélangés et on prélève l'échantillon moyen.

Dosage du sucre. — Dans le dosage du sucre, il faut observer qu'une partie de ce sucre des tourteaux étant combiné à la chaux, il est nécessaire d'employer un procédé spécial pour lui permettre de rentrer en solution et de pouvoir être dosé. Plusieurs méthodes sont usitées. Nous n'indiquerons que celle par l'acide acétique.

On prend 46gr,60 d'écumes, ce qui représente trois fois le poids normal corrigé pour tenir compte du volume occupé par la matière, on les introduit dans un mortier et on délaye dans de l'eau. Quand on a un mélange bien homogène, on introduit le tout dans un ballon de 300 centimètres cubes. On ajoute quelques gouttes de phtaléine et on fait tomber goutte à goutte de l'acide acétique en agitant constamment ; s'il se forme des mousses, on les fait tomber avec quelques gouttes d'alcool ou d'éther ; on cesse l'addition de l'acide acétique dès que l'on arrive à neutralité. On ajoute 3 ou 4 centimètres cubes de sous-acétate. On affleure, on filtre et on polarise avec le tube de 50. Le chiffre lu sur la graduation saccharimétrique du polarimètre, multiplié par 2/5 donne le sucre pour cent d'écumes.

VII. — Analyse du lait de chaux.

On se contente généralement de prendre le degré Baumé du lait de chaux et on se reporte à une table qui

donne directement la quantité de chaux pour cent en poids ou en volume du lait, en supposant qu'il ne contient que de la chaux.

La table que nous donnons ci-dessous indique la quantité de chaux correspondant au degré trouvé :

Densités des laits de chaux.

Degrés Baumé.	Densités.	CaO dans 100 k.	CaO dans 100 litres.	Degrés Baumé.	Densités.	CaO dans 100 k.	CaO dans 100 litres.
10	1,074	10,6	13,3	22	1,180	16,5	24,0
12	1,091	11,6	15,2	24	1,199	17,2	24,0
14	1,107	12,7	17,0	26	1,220	17,8	25,3
16	1,125	13,7	18,9	28	1,241	18,3	26,3
18	1,142	14,7	20,7	30	1,262	18,7	27,7
20	1,161	15,7	22,4				

Si l'on veut avoir exactement la teneur en chaux, il faudra faire un dosage direct comme il a été expliqué au dosage de la chaux, ou encore déterminer l'alcalinité du lait en opérant comme nous le dirons plus loin au dosage des alcalinités.

VIII. — Analyse du gaz de carbonatation.

On peut y doser l'acide carbonique, l'oxygène, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique. Nous indiquerons simplement comment se fait le dosage rapide de l'acide carbonique ; ce dosage est d'ailleurs le seul courant.

Le gaz de carbonatation est refoulé par une pompe dans une cuve à eau ; on le laisse se dégager pendant quelques instants. On prend une cloche graduée de 50 centimètres cubes ; on la plonge dans la cuve et on la

laisse se remplir complètement d'eau, puis on la relève, et on laisse pénétrer le gaz dans l'intérieur de la cloche. Quand le gaz a chassé environ les 3/4 de l'eau qu'elle contenait, on arrête son arrivée, on amène le niveau de l'eau dans l'intérieur de la cloche à être le même que celui de l'eau dans la cuve et on lit la division ; supposons que l'on ait lu 40. On introduit alors dans la cloche un petit morceau de soude ou de potasse ; on bouche l'ouverture avec le pouce et on agite vigoureusement, on plonge à nouveau la cloche dans l'eau en la tenant toujours bouchée ; on enlève le pouce, on ramène le niveau intérieur à être le même que celui de la cuve et on lit la nouvelle division ; supposons qu'on ait lu 28. C'est donc que 40 centimètres cubes de gaz contiennent $40 - 28 = 12$ centimètres cubes d'acide carbonique. La richesse du gaz en CO^2 par litre est donc $\frac{12 \times 100}{40} = 30$ p. 100.

IX. — Dosage des alcalinités.

On appelle alcalinité d'un produit de sucrerie la quantité de bases exprimée en chaux que contient un volume déterminé du produit.

Pour déterminer cette alcalinité on prépare une liqueur titrée d'acide sulfurique, et on cherche combien il faut de centimètres cubes de cette liqueur pour saturer un volume déterminé du produit. Sachant que 98 grammes d'acide sulfurique saturent 56 grammes de chaux, on en déduit facilement ensuite la teneur en alcalis exprimée en chaux.

On peut employer des liqueurs de titres variables ; il est commode d'employer une liqueur à 35 grammes ou à $3^{gr},5$ d'acide sulfurique par litre.

En effet $3^{gr},5$ d'acide sulfurique saturent 2 grammes de chaux. Si donc on prélève 20 centimètres cubes de la liqueur à analyser, le nombre de centimètres cubes de la

liqueur à 3gr,5 par litre qui sera nécessaire pour saturer les 20 centimètres cubes, divisé par 10, représentera directement en grammes de chaux l'alcalinité par litre du produit. On peut aussi employer la liqueur normale à 49 grammes par litre, en se rappelant que 49 grammes d'acide correspondent à 28 de chaux.

Alcalinité du jus chaulé avant carbonatation. — On prend 20 centimètres cubes du jus, après l'avoir bien mélangé. On les introduit dans un ballon de 200 centimètres cubes avec environ 100 centimètres cubes d'une solution de sucre à 200 grammes par litre, on complète le volume à 200 ; on agite vigoureusement, on filtre ; on fait l'alcalinité sur 20 centimètres cubes de liqueur filtrée. Si l'on opère avec de la liqueur à 3gr,5 par litre, le nombre de centimètres cubes lus donne directement le nombre de grammes de chaux par litre de jus.

On se sert comme indicateur de la phtaléine du phénol

Alcalinité du jus après carbonatation. — A 20 centimètres cubes de jus on ajoute quelques gouttes de phtaléine, et on sature immédiatement avec de la liqueur à 3gr,5 par litre. Le nombre de centimètres cubes qui a été nécessaire, divisé par 10, donne la quantité de chaux en grammes par litre de jus.

X. — Analyse du jus achevé.

Dans le jus achevé, en plus de l'alcalinité, on dose le sucre, les cendres ; on prend la densité et on calcule le quotient de pureté et le quotient salin comme il a été indiqué pour le jus de betteraves.

XI. — Analyse des sirops de sucrerie.

Alcalinité. — On la détermine sur 20 centimètres cubes comme pour les jus après carbonatation, en ayant soin de diluer un peu avec de l'eau afin de mieux observer la réaction.

Densité. — On prend la densité ou le degré Baumé, comme pour un jus ordinaire.

Sucre. — On introduit 25 centimètres cubes de sirop dans un ballon de 100 centimètres cubes, on dilue un peu et on ajoute du sous-acétate de plomb jusqu'à défécation complète. On complète à 100, on filtre et on polarise au tube de 20 centimètres. Le chiffre lu dans la colonne « sans 1/10 déféquant » multiplié par 4 donne le sucre pour 100 centimètres cubes.

Cendres. — On les détermine sur 5 centimètres cubes en opérant comme pour le jus de betteraves.

On peut calculer ensuite le quotient de pureté et le quotient salin, comme dans les cas précédents.

XII. — Analyse des masses cuites.

Densité. — Généralement les masses cuites sont jaugées et pesées à l'usine. On en peut donc connaître facilement la densité. Si on ne peut l'avoir de cette façon, on en pèsera un volume connu : 1 litre par exemple.

Sucre. — On pèse 100 grammes de masse cuite que l'on délaye dans de l'eau très chaude ; quand la dissolution est complète, on introduit intégralement la liqueur dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes. Après refroidissement, on complète le volume à 500, et on agite

vigoureusement. C'est sur cette solution que l'on fera toutes les analyses. Pour doser le sucre, on prélève 50 centimètres cubes que l'on introduit dans un ballon de 100. On défèque, on complète à 100, on filtre, on polarise au tube de 20. Le résultat trouvé multiplié par 2 donne le sucre pour 100 de la solution. Ce chiffre, multiplié lui-même par 5, donne le sucre pour 100 grammes de masse cuite.

Dans certains cas on dose le sucre dans les masses cuites par la méthode de polarisation directe et inversion Clerget. (Voir *Analyse des mélasses.*)

Cendres. — On met 10 centimètres cubes de la solution dans une capsule de platine, on évapore à sec, on ajoute de l'acide sulfurique, on porte au moufle. Le poids des cendres diminué de son dixième et multiplié par 50 donne les cendres pour 100 grammes de masse cuite.

Alcalinité. — Elle se fera sur 20 centimètres cubes de solution, comme il a été indiqué pour les jus. On rapporte ensuite à 100 de masse cuite.

Quotient de pureté. — Si l'on veut avoir le quotient réel, on dosera l'eau sur la solution, comme on l'a fait pour un jus de betteraves.

Si l'on veut seulement connaître le quotient apparent, il suffit de prendre la densité de la solution. Comme on en connaît la teneur en sucre, le quotient de pureté est facile à calculer au moyen des tables de Brix.

Il est évident que le quotient de pureté de la masse cuite est le même que celui de la solution.

Quotient salin. — Il est également le même pour la masse cuite que pour la solution dont on connaît la teneur en sucre et en cendres.

XIII. — Analyse des égouts de turbinage.

L'analyse des égouts se fait en tous points comme l'analyse d'une masse cuite.

XIV. — Analyse des sucres.

Méthode du commerce.

Polarisation. — On pèse $16^{gr},19$ de sucre que l'on dissout dans l'eau et que l'on introduit dans un ballon de 100 centimètres cubes. On défèque au sous-acétate de plomb, on affleure à 100, on filtre et on polarise au tube de 20. Le chiffre lu sur la graduation saccharimétrique donne directement le sucre pour cent.

Cendres. — On pèse 5 grammes de sucre que l'on place dans une capsule tarée. On arrose avec quelques gouttes d'acide sulfurique, on chauffe légèrement d'abord puis au moufle ; quand les cendres sont blanches, on les pèse. On en retranche le dixième ; le chiffre obtenu multiplié par 20 donne les cendres p. 100.

Dans les laboratoires de la régie, on dose les cendres sur un volume connu de la solution sucrée. On n'obtient donc de cette façon que le poids des cendres solubles qui sera par conséquent toujours inférieur à celui qu'on déterminera par la méthode commerciale.

Eau. — Le dosage de l'eau se fait sur 5 grammes de sucre pesés dans une capsule tarée qu'on maintient à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant.

Dosage du glucose. — On recherche d'abord qualitativement la présence du glucose. Si cette présence est reconnue, on dose ce sucre par la méthode générale qui a été précédemment indiquée.

Matières organiques. — On compte comme matières organiques la différence obtenue en retranchant de 100 la somme des poids de sucre, des cendres et de l'eau.

Rendement au coefficient $\frac{4}{2}$. — Le rendement au coefficient $\frac{4}{2}$ s'obtient en retranchant du poids du sucre pour cent, le poids des cendres multiplié par 4, plus le poids du glucose multiplié par 2. Dans ce calcul on néglige les décimales.

XV. — Analyse des mélasses.

L'analyse des mélasses se fait comme celle des masses cuites ; cependant, dans ce cas, on dose généralement le sucre par la méthode de *polarisation directe et inversion Clerget*.

On opère de la manière suivante : la polarisation directe se fait sur la solution, comme pour une masse cuite. Puis on introduit 100 centimètres cubes de la solution filtrée et déféquée dans un ballon de 100-110. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à 110 ; on place le ballon dans un bain-marie qui sera chauffé d'une façon telle que le thermomètre plongé dans le ballon marque 68° au bout de douze à quinze minutes.

La liqueur après refroidissement est mise en présence du noir animal et filtrée. On obtient ainsi un liquide assez clair pour être polarisé. On fait la lecture en plaçant la liqueur dans un tube spécial qui permet de déterminer la température du liquide au moment où l'on fait la lecture.

Le sucre est alors donné par la formule :

$$S = \frac{200 \times A}{288 - T} \times 1,62$$

S étant la quantité de sucre pour 1 litre de solution, T

la température, et A la somme de la polarisation directe et de la polarisation après inversion.

Voici comment se calcule A.

Supposons que l'on ait lu :

64,5 à droite avant inversion.
18,2 à gauche après inversion.

Le chiffre pour la deuxième polarisation doit être augmenté de 1/10 puisqu'on a étendu 100 centimètres cubes à 110. donc :

$$18,2 + \frac{18,2}{10} = 20,02$$

$$A = 64,5 + 20,02 = 84,52$$

Si au contraire on a lu par exemple :

64,5 à droite avant inversion.
15 à droite après inversion.

$$A = 64,5 - 16,5 = 48,0$$

COLORIMÈTRE DUBOSQ

On a souvent intérêt à examiner soit des produits de sucrerie, soit tous autres produits au point de vue de l'intensité de leur coloration.

On se sert alors du colorimètre. Cet appareil peut recevoir des applications diverses. Il peut servir à étudier le pouvoir décolorant du noir, ou d'un agent chimique quelconque ; il peut être employé à reconnaître rapidement la richesse en mélasse d'une solution donnée ; il peut servir, en un mot, chaque fois qu'on voudra doser, par l'intensité de sa coloration, une substance dissoute, en prenant comme terme de comparaison l'intensité de coloration produite par une quantité connue de la même substance dissoute dans un volume de liquide également connu.

Nous ne décrirons que le colorimètre de Dubosq, qui est représenté par la figure 89.

Le miroir M qui sera convenablement incliné renvoie la lumière sur les deux flacons tubulaires C C′, qui recevront l'un une liqueur type, l'autre la liqueur à examiner. Dans chacun de ces récipients plonge un cylindre massif de verre TT dont les faces supérieure et inférieure sont planes et parallèles. Ces cylindres sont mobiles; on peut les amener à toucher le fond du récipient, ou les relever comme on veut dans ce récipient. Une échelle placée le long de la coulisse dans laquelle glisse la monture métallique qui les supporte, permet de lire de combien de divisions on les a fait monter ou descendre.

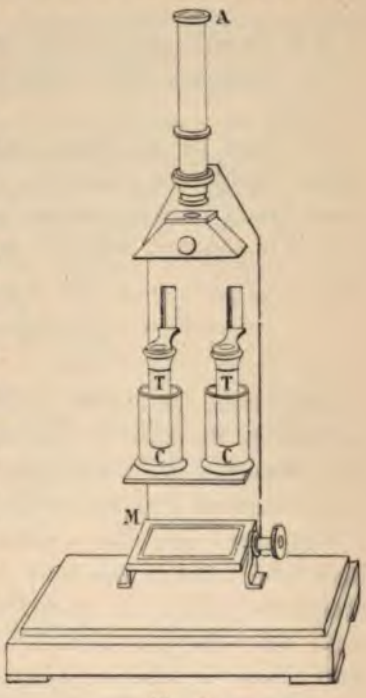


Fig. 89.
Colorimètre de Dubosq.

Les rayons lumineux, après avoir traversé ces cylindres, sont renvoyés à l'aide d'un système optique spécial en A où l'observateur voit deux demi-disques éclairés l'un par la lumière qui a passé en C, l'autre par celle qui a passé en C′.

On admet que l'intensité de la couleur est en raison inverse de la longueur des colonnes traversées par les rayons lumineux.

Si donc, le cylindre plongeant dans la liqueur type restant fixe, on amène celui qui plonge dans la liqueur à

étudier à une hauteur telle que les deux demi-disques présentent une égale coloration, on aura :

$$\frac{P}{P'} = \frac{H'}{H}$$

P et P′ étant le pouvoir colorant des deux solutions, H et H′ les hauteurs des cylindres au-dessus du zéro de l'échelle.

S'il s'agit de solutions d'une même matière dans un même liquide, on admet que la quantité de matière dissoute dans l'unité de volume est proportionnelle à l'intensité de la couleur. Soient A et A′ les quantités dissoutes, on a :

$$\frac{A}{A'} = \frac{P}{P'} = \frac{H'}{H}$$

On a donc un moyen facile de connaître rapidement la quantité de matière contenue dans une solution donnée ; il suffira de la comparer à une solution de cette même matière d'un titre connu.

Supposons que l'on veuille savoir par exemple combien telle solution contient de mélasse. Dans l'un des récipients tubulaires, on placera la solution type de mélasse qui sera par exemple de 50 grammes par litre ; dans l'autre la solution à examiner. On amène les deux demi-disques à une égale coloration. Supposons que la hauteur de la colonne de liqueur type soit de 25 millimètres et celle de la solution à étudier de 43 millimètres, on aura ;

$$\frac{x}{50} = \frac{25}{43}$$

d'où

$$x = \frac{25 \times 50}{43} = 29,07$$

La solution contient donc $29^{gr},07$ de mélasse par litre.

XVI. — Analyse des betteraves porte-graines.

Dans les betteraves porte-graines, on ne dose qu'un seul élément : le sucre. Il est nécessaire d'opérer d'une façon telle que la racine sur laquelle on a prélevé l'échantillon soit apte à monter à graines malgré l'opération qu'on lui a fait subir. Voici comment on opère :

Aux trois quarts de la hauteur de la betterave on prélève, au moyen d'une sonde, un cylindre que l'on réduit en pulpe. Sur cette pulpe on dose le sucre soit par inversion, soit par digestion aqueuse à chaud, soit par diffusion instantanée à froid suivant les appareils que l'on a sous la main et le temps dont on dispose.

Comme il est nécessaire de faire rapidement un grand nombre d'opérations, et qu'il faut éviter la confusion dans les résultats, on observe une série de précautions et des dispositifs spéciaux pour la polarisation, dont la description n'entrerait pas dans le cadre de cet ouvrage.

XI

ANALYSE DU RAISIN ET DES FRUITS

Parmi les fruits destinés à l'alimentation humaine, le raisin est certainement celui dont la récolte est la plus importante en France : il est donc utile de donner ici une méthode destinée à déterminer la quantité des éléments utilisables contenus dans ce fruit, les détails opératoires indiqués dans cette méthode pouvant d'ailleurs servir à l'analyse des autres fruits.

La méthode d'analyse sera empruntée aux travaux de MM. Aimé Girard et Lindet[1], qui se sont longuement

(1) *Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, Recherches sur la composition des raisins des principaux cépages de France (1895).

consacrés à l'étude du fruit de la vigne, récolté sur les principaux cépages destinés à la vinification.

La grappe du raisin se divise en deux parties : d'un côté la rafle, d'un autre le grain, c'est-à-dire le fruit lui-même.

Dans ce fruit, trois éléments se rencontrent : la pulpe, qui en forme la partie principale ; la peau, qui enveloppe cette pulpe ; les pépins enfin enchâssés au milieu du grain.

CONSTITUTION DE LA GRAPPE

On commence par établir les proportions relatives de rafles et de grains qui concourent à la constitution de la grappe.

A cet effet, on choisit un certain nombre de grappes de dimensions moyennes, aussi saines que possible et à grains bien pleins.

Les grappes sont d'abord pesées, puis les grains détachés à la main avec soin, et les rafles d'un côté, les grains d'un autre, portés à la balance.

CONSTITUTION DU GRAIN

Pour déterminer les trois éléments constitutifs du grain, pulpe, peau et pépins, on procède comme il suit :

On prend le poids de 100 grains mûrs et bien sains, choisis sur plusieurs grappes.

Ces grains sont séparés en deux lobes au moyen d'une lame bien tranchante.

Chaque lobe est saisi par un point de la peau et vidé à l'aide d'une petite spatule en bois, de façon à le débarrasser de la totalité de son contenu.

Les peaux ainsi isolées, après essorage entre des doubles de papier buvard, sont aussitôt pesées pour éviter

toute dessiccation. De la masse de pulpe extraite par cette opération[1], on retire les pépins ; ces pépins sont essuyés sur du papier à filtre, puis pesés. Si du poids initial des 100 grains on retranche le poids des peaux et pépins réunis, il reste le poids de la pulpe.

COMPOSITION DE LA PULPE

La pulpe du raisin peut se diviser en deux parties : le ligneux et le jus.

Dosage du ligneux. — La pulpe, séparée de la peau et des pépins, se présente sous la forme d'une masse gélatineuse remplie d'un liquide sucré et acidulé qui constitue le jus du raisin. Cette apparence gélatineuse de la pulpe est due à la présence de minces cloisons qui forment les cellules où le jus est logé. On donne le nom de ligneux à ce tissu cellulaire.

La pulpe provenant des 100 grains séparés de la peau et des pépins est doucement écrasée, pesée exactement, puis jetée sur un filtre sans plis où elle est lavée avec de l'eau distillée.

Ce lavage terminé, on essore le filtre encore humide sur du papier à filtre pour en détacher le ligneux, qui sera pesé après dessiccation à 100°.

Si du poids de la pulpe on retranche le poids du ligneux, il reste le poids du jus.

COMPOSITION DU JUS

Le jus du raisin étant très altérable, il est essentiel d'exécuter, aussi rapidement que possible, le dosage des éléments susceptibles de cette altérabilité.

(1) La pulpe extraite devra être conservée soigneusement, elle doit servir au dosage du ligneux.

Pour la commodité des opérations, il est bon d'avoir une certaine quantité de jus ; dans ce but, les fruits, simplement détachés de la grappe, sont foulés et la masse passée dans un nouet.

Le liquide trouble obtenu est jeté sur un filtre à plis.

Le jus filtre très lentement ; aussi doit-on d'abord commencer par prélever le liquide déjà filtré au bout de quelques heures pour en prendre la densité et exécuter le dosage des produits les plus altérables, extraits, acidité, sucre.

Pour la détermination des autres éléments, azote et matières minérales, on peut attendre plus longtemps et se servir du jus ayant mis douze à vingt-quatre heures à filtrer.

Densité du jus. — Dans les opérations qui vont suivre, on opère toujours sur un volume connu du jus ; dans les calculs d'analyse, ce volume devra être rapporté en poids ; il importe donc de connaître la densité du jus.

Le procédé le plus pratique consiste à peser exactement 50 centimètres cubes de jus filtré dans un ballon jaugé à col étroit.

Le poids trouvé divisé par 50 donne la densité.

Extrait. — Le dosage de l'eau dans le jus, c'est-à-dire l'extrait, présente quelques difficultés.

A chaud, même à la température de 60°, les acides contenus dans le jus du raisin caramélisent la matière sucrée et la transforment en matière ulmique ; c'est à froid seulement et en opérant dans le vide qu'un dosage exact des matières extractives peut être obtenu ; mais il faut alors des précautions particulières.

La fermentation alcoolique, en effet, devient en cette circonstance une cause d'erreur grave. Rapidement, elle envahit le liquide sucré, et au bout de quelques jours

e sucre, transformé en alcool, a entièrement disparu.

En recourant à l'emploi d'agents antiseptiques, on peut éviter ces accidents.

En ajoutant au jus sucré, dont il s'agit de faire l'extrait, une trace d'essence de moutarde, MM. Aimé Girard et Lindet sont arrivés à obtenir une dessiccation parfaite.

Dans la pratique, on opère sur une petite quantité de us; 10 centimètres cubes tout au plus sont logés dans n petit vase à fond plat taré, dans lequel on fait tomber ne goutte d'essence de moutarde.

On abandonne sous une cloche à vide en présence de 'acide sulfurique ou du chlorure de calcium.

Au bout de vingt-quatre heures, la masse du jus est léjà solidifiée ; mais elle contient encore beaucoup d'eau, t il faut continuer pendant longtemps l'évaporation lente pour arriver à une siccité complète. L'extrait sera esé tous les deux jours jusqu'à poids invariable.

Dosage du sucre. — Dans un vase jaugé de 100 centimètres cubes, on introduit 10 centimètres cubes de jus ltré, on étend d'eau et on ajoute 10 centimètres cubes le la solution de sous-acétate de plomb. Après avoir omplété à 100 centimètres cubes, puis agité pour rendre omogène, le tout est jeté sur un filtre.

On dose le sucre sur 10 ou 20 centimètres cubes de iqueur déféquée suivant la richesse saccharine du fruit.

La méthode pondérale devra être préférée à la méthode olumétrique (voy. *Analyse des matières sucrées*).

Dosage du tartre et des acides libres. — A l'acidité u raisin interviennent non seulement le tartrate acide e potasse, mais encore des acides libres en proportion mportante. Parmi ceux-ci sont : d'abord de l'acide tarrique, puis de l'acide malique, dont l'abondance est emarquable ; à côté, mais en très petites quantités, on

rencontre l'acide formique, l'acide succinique, l'acide paratartrique.

On commence par doser l'acidité totale par les procédés ordinaires (voy. *Acidimétrie*). Il convient de faire remarquer qu'il est indispensable d'opérer sur du jus frais afin d'éviter toute acidification secondaire qui pourrait se produire sous l'influence de la fermentation.

L'acidité est exprimée en acide sulfurique.

La proportion d'acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse est évaluée directement sur le jus en opérant comme il suit : 50 centimètres cubes de jus frais et filtré sont logés dans une fiole à fond plat; on ajoute 200 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther ; le tout est abandonné plusieurs jours, après agitation.

Au bout de ce temps, le liquide est séparé par filtration des cristaux qu'il contient, la liqueur éthéro-alcoolique filtrée contenant l'acide tartrique libre est mise de côté. Les cristaux de bitartrate de potasse recueillis sont redissous dans l'eau bouillante.

On prend le titre acidimétrique de la solution aqueuse obtenue ; 1 centimètre cube de potasse normale correspond à l'acidité de $0^{gr},188$ de bitartrate de potasse.

La liqueur éthéro-alcoolique, séparée du bitartrate de potasse, est divisée en deux parties égales : une partie est exactement neutralisée par la potasse, puis mélangée à l'autre moitié ; le tout est laissé au repos pendant plusieurs jours comme précédemment.

Dans ces conditions, la présence des autres acides, et notamment de l'acide malique, n'entrave en rien la précipitation du bitartrate de potasse formé aux dépens de l'acide tartrique libre.

Les cristaux de ce tartre déposé sont dissous dans l'eau

bouillante et la dissolution obtenue soumise au titrage acidimétrique.

1 centimètre cube de potasse normale employée à ce titrage correspond à $0^{gr},150$ d'acide tartrique.

Si de l'acidité totale du jus exprimée en acide sulfurique on retranche la somme des acidités du bitartrate de potasse et de l'acide tartrique libre, également calculées en acide sulfurique, on obtient l'acidité malique exprimée en acide sulfurique.

Sachant que 1 centimètre cube d'acide sulfurique normal correspond à $0^{gr},067$ d'acide malique, il est facile de déterminer par le calcul la quantité de ce dernier acide.

Dosage des matières azotées. — Dans une fiole conique d'une grandeur convenable on loge 50 centimètres cubes de jus filtré ; ce jus est soumis à l'évaporation jusqu'à siccité à une température d'environ 60°.

Le résidu obtenu est attaqué dans cette même fiole par l'acide sulfurique concentré (voy. *Dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl*).

Dosage des matières minérales. — On évapore dans une capsule de platine 50 centimètres cubes de jus filtré ; le résidu est calciné d'abord au rouge naissant pour éviter la fusion du carbonate de potasse. La masse charbonneuse lessivée à l'eau, le charbon obtenu incinéré à nouveau et le produit de la deuxième incinération réuni à la solution saline provenant du lessivage, le tout est amené à siccité dans une capsule tarée, légèrement calciné, puis pesé.

Exemples d'analyse de raisin.

Le Pinot noir peut être considéré comme le plus remarquable des cépages noirs français.

Parmi les nombreuses analyses de cépages exécutées par MM. Aimé Girard et Lindet celle du Pinot noir de Bourgogne est donc choisie comme étant la plus importante.

Constitution de la grappe.

Rafles	1,61
Grains	98,39
	100,00

Constitution du grain pesant 1 *gr.* 20.

Pulpe	88,51
Peaux	6,61
Pépins	4,88
	100,00

Composition de la pulpe = 88,51 p. 100 *du poids du grain.*

DENSITÉ DU JUS 1,092.

Eau	75,31
Sucre fermentescible	19,55
Bitartrate de potasse	0,67
Acide tartrique libre	0,00
Acide malique et autres	0,23
Matières azotées	0,46
Matières non dosées	3,36
Matières minérales	0,06
Ligneux insoluble	0,36
	100,00

L'analyse des fruits pourra être conduite de façon identique à celle du raisin. On déterminera les proportions d'éléments inutilisables, pétioles, peaux, pépins ou

ix et on fera l'analyse complète de la pulpe. Dans pulpe on dosera généralement l'humidité, le ux, les sucres, les matières azotées et minérales cidité. Ces dosages s'effectueront encore sur le jus it par expression. Dans la plupart des cas, on fera ment, sur un volume connu du jus, la précipitation pectiue qu'on pèsera en observant toutes les pré- ons indiquées au dosage de ce produit.

Exemples d'analyse de fruit.

ANALYSE DE LA POMME REINETTE DU CANADA
(M. Aimé Girard)

Poids d'un fruit	192gr,30

Composition de la partie non comestible.

Peaux	3,60
Pépins	0,06
	3,66

Composition de la pulpe.

Eau	78,42
Saccharose	3,76
Glucose	10,29
Matières azotées	0,53
Acides	0,37
Pectine	0,36
Matières minérales	0,58
Ligneux	2,44
Total	96,75
Total général	100,41

CHAPITRE V

ÉTUDE DES BOISSONS FERMENTÉES

I

ANALYSE DES ALCOOLS ET EAUX-DE-VIE

Corps à doser :

Matières extractives.	Impuretés volatiles totales.
Aldéhydes.	Ethers.
Acides.	Bases.
Furfurol.	Alcools supérieurs.

Réactifs :

Permanganate de potasse.	Chlorhydrate de métaphénylène diamine.
Eau de baryte.	Acide sulfurique.
Solution de soude caustique demi-décinormale.	
Acide sulfurique normal.	Acétate d'aniline.
Eau salée.	Sulfure de carbone.

Les eaux-de-vie livrées à la consommation sont ou des eaux-de-vie dites naturelles, c'est-à-dire provenant de la distillation des vins, cidres, poirés, marcs, fruits, mélasses de canne, etc., ou des eaux-de-vie dites artificielles, préparées par dédoublement des alcools d'industrie auxquels on ajoute des colorants et des infusions aromatiques spéciales destinées à leur communiquer le bouquet recherché par le consommateur.

Les alcools d'industrie proviennent de la distillation et de la rectification des marcs fermentés de grains, betteraves, mélasses de betteraves, etc. ; ils sont exclusivement formés de produits volatils.

L'analyse des eaux-de-vie et des alcools a pour but de rechercher les impuretés volatiles, aldéhydes, éthers, bases, furfurol, alcools supérieurs qui accompagnent ces produits et modifient leurs qualités.

Dans le cas des alcools d'industrie les produits énumérés plus haut sont considérés comme de véritables impuretés : ces alcools doivent être, en effet, constitués par de l'alcool éthylique aussi pur que possible.

Dans le cas des eaux-de-vie, les mêmes produits caractérisent le bouquet recherché par le consommateur : ils n'ont donc plus la dénomination d'impuretés, au sens propre qu'on peut attribuer à ce mot. On les rencontre en plus grande quantité dans les eaux-de-vie naturelles que dans les eaux-de-vie artificielles.

Les alcools d'industrie marquent généralement de 90 à 96° à l'alcoomètre de Gay-Lussac. Les eaux-de-vie ne contiennent guère que 50 p. 100 d'alcool ; les premiers étant exclusivement formés de produits volatils, c'est seulement dans l'examen des secondes qu'on devra doser les matières extractives.

Dosage des matières extractives dans les eaux-de-vie. — Ces matières extractives proviennent soit des fûts dans lesquels les eaux-de-vie ont été conservées, soit des bouquets artificiels qu'on leur a ajoutés.

Pour les doser, on tare une petite capsule de verre ou de platine et on y évapore 50 centimètres cubes de l'eau-de-vie à analyser.

On maintient pendant trois heures à la température de 100° et on pèse.

Dans l'extrait obtenu on pourra rechercher et doser :

1° Le sucre par la liqueur de Fehling ;

2° La glycérine. Dans ce cas l'extrait reste sirupeux : chauffé avec du bisulfate de potasse il dégage de l'acroléine caractérisée par son odeur et son action irritante sur les yeux et les organes respiratoires ;

3° Le caramel. Pour cela on prélève 10 centimètres cubes d'eau-de-vie, on les introduit dans un flacon bouchant à l'émeri, d'une capacité de 100 centimètres cubes, portant des graduations correspondant à 10, 40, 60 centimètres cubes. On ajoute, suivant que l'eau-de-vie est plus ou moins colorée, de 30 à 50 centimètres cubes de paraldéhyde, puis de l'alcool absolu jusqu'à mixibilité complète des deux liquides l'un à l'autre. Généralement 15 à 25 centimètres cubes d'alcool suffisent ;

On mélange alors le tout et on abandonne pendant vingt-quatre heures. S'il y a du caramel, il se forme, au bout de ce temps, un précipité qui adhère fortement aux parois du flacon.

On peut doser approximativement ce caramel, après décantation de la liqueur surnageante, lavage du précipité à l'alcool et redissolution dans l'eau chaude, par comparaison colorimétrique avec une solution de caramel contenant de ce produit une quantité connue ;

4° Les matières colorantes dérivées de la houille, comme nous le verrons dans un chapitre spécial. On rencontre rarement ces produits dans les eaux-de-vie.

Evaluation des impuretés volatiles totales. — Procédé Barbet. — Ce procédé est basé sur l'action qu'exercent les impuretés qui accompagnent généralement les alcools sur une solution de permanganate de potasse : la couleur rose violacée de ce réactif disparaît petit à petit pour faire place à une nuance saumon. Ce passage de la teinte primitive à la nuance saumon se fait plus ou moins rapidement suivant la quantité d'impuretés qui existent

dans l'alcool ; de cette rapidité plus ou moins grande de la réaction on peut donc tirer une conclusion sur la quantité de ces impuretés.

Voici comment on opère, dans le cas des alcools de bonne qualité, pour utiliser cette réaction : on prépare d'abord une solution de permanganate de potasse à $0^{gr},2$ par litre ; puis dans un flacon col droit de 125 grammes environ portant un trait de jauge à 50 centimètres cubes, on verse 50 centimètres cubes de l'alcool à essayer, 10 centimètres cubes de la solution de permanganate et on agite. On observe alors le temps qui s'écoule entre ce moment et celui où la liqueur atteint la nuance saumon.

Cette nuance, d'après M. Barbet, apparaît après les temps suivants, pour les variétés d'alcool commercial suivantes :

Alcool très pur.	45 minutes.
Qualités commerciales supérieures.	18 à 30 —
Qualités commerciales extra-fines. .	2 à 10 —
Alcool de mélasse, type de Bourse de Paris.	15 secondes.

Pour les alcools de qualités déjà inférieures, tels que flegmes, alcools mauvais goût, alcools naturels, la couleur vire presque instantanément ; on est donc obligé d'opérer un peu différemment.

On opère avec une solution de permanganate à 1 gramme par litre ; on amène d'abord l'alcool à marquer 42°5 à 15° ; on en prend 50 centimètres cubes, on y ajoute deux centimètres cubes de la solution de permanganate, on agite et on maintient à la température de 18°. On note encore le temps nécessaire à la décoloration.

Enfin, pour les alcools extrêmement impurs, on prépare d'abord une teinture type, dite teinte « cuivre rouge », à laquelle on comparera celle obtenue par l'action du produit à observer sur le permanganate de potasse.

On prépare cette teinte type en mélangeant

2 cc. de fuschine à. . . . . 0gr,010 par litre.
3 — de chromate de potasse à. . . 0gr,500 —
45 — d'eau.

Trop rouge au moment de sa préparation, la teinte type peut servir à partir du lendemain. On la conserve en flacon bouché.

Pour examiner un alcool, on note non plus le temps comme tout à l'heure, mais le nombre de centimètres cubes nécessaires pour amener la teinte primitive du permanganate à la teinte cuivre rouge.

Pour cela, on met dans un flacon 10 centimètres cubes de la solution de permanganate à 0gr,200 par litre, et à l'aide d'une burette on verse rapidement l'alcool à analyser jusqu'à obtention de la teinte type : on note alors le volume d'alcool employé.

Cette réaction est employée par la Régie du monopole suisse pour l'évaluation des impuretés totales.

Nous donnons ci-dessous deux tableaux qui pourront servir de guides de comparaison dans les analyses : l'un est publié par la Régie du monopole suisse, l'autre est dû à M. Barbet.

Notons encore que l'essai au permanganate est sans valeur lorsque les alcools ont séjourné dans des fûts de bois.

Au sujet de l'application de ce procédé le laboratoire de la Régie suisse conclut comme il suit : « En ce qui concerne la valeur de la méthode, notre avis, basé sur nos expériences personnelles, est que la durée de la décoloration ne permet de faire des déductions certaines ni sur la nature des impuretés, ni sur la quantité de l'une de ces substances isolées ou d'un groupe d'entre elles. La réaction ne permet donc de tirer des conclusions que sur la totalité des substances pouvant réagir sur le permanganate. »

Action du permanganate sur divers alcools industriels (Barbet).

PRODUITS	50 cm³ d'alcool à fort degré traité par		50 cm³ d'alcool ramené à 42°,5 traité par		Action de l'alcool sur 10 cm³ de permanganate à 0,2 p. 1000. — Volume d'alcool nécessaire pour avoir la teinte cuivre rouge.
	10 cm³ de permanganate à 0,2 p. 1000.	2 cm³ de permanganate à 1 p. 1000.	10 cm³ de permanganate à 0,2 p. 1000.	2 cm³ de permanganate à 0,1 p. 1000.	
	Temps nécessaire à l'obtention de la teinte saumon.				
Grains. Alcool pur. . . .	43',30"	1 h. 18'	15',30"	18',0"	
Très bon extra-fin	10,50	19',15"	8,0	15,0	
Extra-fin	5,0	19,0	8,30"	17,15"	
Demi-fin	0,10	0,17	0,15	0,45"	
Produits éthériques de betteraves, moyens goûts de tête	1,55	3,0	»	1,30"	
Légumes bruts de betteraves			0,20	2,0	
Légumes épurés de betteraves			0,35	4,45	
Légumes bruts de mélasse.			0,3	0,10	15 cm³
— épurés — .			0,18	1,0	35
— bruts de grains. .			0,8	0,25	25
— épurés — .			0,20	1,40	40
— de grains de bouilleurs.			»	Instantané.	3
— après épuration.			0,5	0,15	10
Éthers provenant de cette épuration.			Instantané.	Instantané.	1
Moyens goûts de tête. . .	0,05				16
Alcool médiocre.	0,11				42
Moyens goûts de tête . .	0,04				13
Mauvais goûts de queue. .	0,12				60
3/6 de vin à 86° sortant de l'éprouvette.	0,07				
3/6 de vin conservé en fûts, goût de bois.					6
Eau-de-vie de marc, goût de bois					2,5

Qualités des eaux-de-vie.	Nombre des échantillons	Durée de décoloration (en minutes) observée sur les échantillons examinés par la Régie du Monopole suisse.		
		Maximum.	Minimum.	Moyenne.
$\frac{3}{6}$ surfins...	103	90	24	55
$\frac{3}{6}$ extra fins.	160	60	10	42
$\frac{3}{6}$ fins.....	1011	35	moins de 1	13

Dosage colorimétrique des aldéhydes. — Cette méthode est basée sur la coloration jaune ou orangée, suivie d'une magnifique fluorescence verte que prend une solution alcoolique d'aldéhyde en présence d'une solution de chlorhydrate de phénylène diamine. Cette fluorescence augmente d'intensité avec le temps.

On prépare d'abord une échelle chromatique des nuances qu'on peut obtenir avec des solutions contenant, en volume, par litre :

0,03 — 0,05 — 0,07 — 0,08 — 0,10 — 0,15 — 0,20 — 0,40 — 0,70 — 1,00 — 1,50 — 2,50 — 5,00 d'aldéhyde.

Ces nuances, au laboratoire de la Régie suisse, sont préparées une fois pour toutes en mélangeant en proportions convenables les solutions de fluorescéine, chrysoïdine, orangé de méthyle et de bleu d'aniline. On conserve 11 centimètres cubes de ces nuances dans des tubes fermés à la lampe, afin d'éviter, à chaque opération, la reconstitution de cette gamme de couleurs.

Pour effectuer le dosage des aldéhydes dans un alcool on fait usage d'une solution aqueuse à 10 p. 100 de chlorhydrate de phénylène diamine fraîchement préparée. On

redistille à l'avance l'alcool qui a été conservé dans des futailles en bois.

On amène d'abord l'alcool à 95°, puis on en prélève 10 centimètres cubes ; on ajoute alors 1 centimètre cube de solution de métaphénylène diamine et on laisse en repos pendant une heure.

Au bout de ce temps, on examine la coloration obtenue comparativement aux nuances de la gamme établie et on note la nuance à laquelle cette coloration correspond.

On connaît ainsi la quantité d'aldéhyde contenue dans le produit soumis à l'analyse.

Au laboratoire de la Régie suisse les trois-six extra-fins et surfins ne doivent pas contenir d'aldéhyde ; les trois-six fins ne doivent pas en renfermer plus de 0,1 p. 1000.

Dosage des éthers. — Méthode de M. Lindet. — Les éthers sont des combinaisons d'acides et d'alcools. Lorsqu'on traite un éther par une base, dans des conditions convenables, on le saponifie, c'est-à-dire qu'on régénère d'une part l'alcool, d'autre part l'acide, combiné à l'état de sel au métal de la base employée. En dosant la quantité d'acide ainsi régénéré, on peut tirer une conclusion sur la quantité des éthers correspondants qui existent dans l'alcool à examiner.

M. Lindet a préconisé, pour ce dosage, la saponification par l'eau de baryte. Voici comment on opère :

Dans un ballon réuni à un réfrigérant ascendant, on a introduit 500 centimètres de l'alcool à essayer et 100 centimètres cubes d'eau de baryte saturée. On fait bouillir et on maintient l'ébullition pendant dix heures.

La saponification étant complète après ce temps, on détache le ballon et on précipite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on chasse l'alcool par évaporation, on filtre et on lave complètement le précipité.

La liqueur filtrée contient les acides libres et combinés de l'alcool à l'état de sels de baryte. On dose alors la baryte dans cette liqueur par les procédés ordinaires indiqués de précipitation par l'acide sulfurique. On calcule la quantité d'acide correspondant à cette quantité de baryte trouvée en acide sulfurique. Soit A cette quantité.

D'autre part, à l'aide d'un simple titrage acidimétrique, on dose les acides libres sur un volume égal (500 centimètres cubes) d'alcool à examiner. On calcule également cette quantité en acide sulfurique : soit a.

La différence $A - a$ indique la quantité d'acides combinés à l'état d'éther que l'alcool à examiner contient.

On évalue ces éthers en acétate d'éthyle.

Il suffit pour cela de multiplier la différence $A - a$ par le coefficient 1,795.

Dosage des acides. — On emploie, pour ce titrage, la phtaléine du phénol comme indicateur et une solution demi-décinormale de soude.

On prélève 100 centimètres cubes de l'alcool à essayer, on y ajoute deux gouttes de phtaléine du phénol et on verse, au moyen d'une burette graduée, la solution de soude jusqu'à teinte rose persistante. Soit n le nombre de centimètres cubes de solution employée ;

$$n \times 10 \times 0{,}0030$$

exprimera la quantité d'acides, calculés en acide acétique, que contiendra un litre de l'alcool à analyser.

Pour les eaux-de-vie, qui sont généralement plus acides on prélève seulement 25 centimètres cubes qu'on étend à 100.

Si la coloration est trop intense pour qu'on puisse apercevoir la teinte de virage, on opérera le titrage en effectuant des touches successives sur le papier de tour-

nesol rouge, au moyen d'une goutte de liqueur, jusqu'à passage à la teinte neutre.

Dosage des bases. — Procédé Lindet. — Ce procédé consiste à doser les bases, par transformation en ammoniaque, au moyen de la méthode de Kjeldahl.

On emploie, suivant les cas, un litre ou un demi-litre de l'échantillon à examiner. On verse le liquide dans un ballon et on l'additionne de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique. On l'abandonne ensuite pendant quelques heures.

On distille alors jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans le ballon que 50 centimètres cubes environ de liquide.

Le ballon étant à ce moment détaché du réfrigérant, on le maintient à une douce chaleur sur un bain de sable de façon à dessécher complètement l'acide sulfurique. Il est nécessaire durant cette opération d'agiter, de temps en temps, circulairement le ballon, afin d'empêcher les matières aqueuses condensées le long des parois de retomber dans l'acide chaud, ce qui pourrait provoquer la rupture du ballon.

Lorsque toute l'eau a disparu, ce qui est indiqué par la fin du bruissement qui caractérise le mélange d'acide chaud et d'eau, on ajoute alors une gouttelette de mercure et on termine le dosage comme nous l'avons indiqué au chapitre spécial de la méthode de Kjeldahl.

M. Lindet a trouvé que l'une des bases isolées par M. Morin, celle qui bout à 178-180°, dégage 23,5 p. 100 d'ammoniaque. Pour rapporter l'ammoniaque trouvé à cette base il faudra donc multiplier par le rapport $\frac{100}{23,5} = 4,25$.

Tableau des résultats d'application du dosage.

PRODUITS	EN MILLIGRAMMES	
	Ammoniaque	Base
Eau-de-vie vieille (Vibrac, Charente) 45°.	1,29	5,48
— faite au laboratoire	0,95	4,04
— de cidre (Clères, S.-Inf.) 69°.	1,35	5,74
— de marc (Barletta, Italie) 53°.	1,40	5,95
Rhum de mélasses (Réunion) 60° . . .	3,07	13,05
— (Guadeloupe) 63°. .	2,54	10,79
— (Martinique) 55°. .	5,30	22,52
Flegmes de grains. Sacch. par acide 59°.	0,52	2,21
— — 60°.	0,66	2,80
— Sacch. par malt 50°.	0,40	1,70
— (Genièvre, Anv.) 49°.	0,86	3,65
Flegmes de betteraves 74°	0,84	3,57
— — 54°	1,04	4,42
— — 58°	2,86	12,15
— de topinambours 58°	0,93	3,95
— de mélasses, de betteraves 85°.	16,23	68,98
— — — 79°.	18,09	76,88
— — — 79°.	19,24	81,77
— — — 71°.	23,05	97,96

Dosage du furfurol. — La recherche du furfurol est basée sur la coloration rouge plus ou moins intense que prennent les alcools qui en contiennent en présence de l'acétate d'aniline.

En comparant la teinte obtenue avec une coloration type correspondant à une quantité connue de furfurol, on déduit la quantité de celui-ci contenu dans le produit à analyser.

On opère de la façon suivante :

On prépare une solution alcoolique de furfurol contenant $0^{gr},005$ de furfurol par litre. On en prélève 10 centimètres cubes, on y ajoute un demi-centimètre cube d'aniline incolore nouvellement distillée et 2 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On agite.

On prélève en même temps 10 centimètres cubes de l'alcool à analyser et on y ajoute de la même façon un demi-centimètre cube d'aniline incolore et 2 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable.

Au bout d'une demi-heure, on examine les deux solutions au colorimètre de Dubosq, décrit à l'analyse des sucres.

Si on appelle H la hauteur de la liqueur type, *h* celle de l'alcool qu'on analyse, le calcul :

$$0{,}05 \times \frac{H}{h}$$

indiquera la quantité de furfurol contenu dans un litre du produit.

Lorsque les alcools auront été renfermés dans des fûts de bois, il faudra auparavant les redistiller.

Quantité de furfurol contenu dans quelques eaux-de-vie (Lindet).

(Ces chiffres sont rapportés à un litre d'alcool à 100°.)

Eaux-de-vie (Charente)	0cc,200
Eaux-de-vie de marcs (Bourgogne) . . .	0 ,400
— — — . . .	0 ,100
— — (Italie)	0 ,100
Kirsch (Vosges)	0 ,020
— (Alsace)	0 ,130
Eau-de-vie de cidre (Seine-Inférieure) .	0 ,030

Nota. — La densité du furfurol est de 1,165 à 16°.

Dosage des alcools supérieurs. — Procédé Bardy. — Ce procédé est basé sur la séparation des alcools supérieurs par l'eau salée et sur leur dissolution dans le sulfure de carbone.

On fait d'abord un essai préliminaire en opérant de la façon suivante : on ajoute 10 centimètres cubes de l'alcool à essayer à 100 centimètres cubes d'une dissolution

saturée de sel marin colorée par le violet d'aniline ; deux cas peuvent alors se présenter :

1° Il ne se produit aucune couche huileuse à la surface du liquide ;

2° La surface du liquide est recouverte par une couche d'alcools supérieurs, colorée en violet.

Premier cas. — Dans un entonnoir à boule, à séparation (fig. 90), d'une capacité de 750 centimètres cubes environ, on verse d'abord 100 centimètres cubes d'alcool à essayer, puis 450 centimètres cubes de la solution saturée de sel marin. Il se précipite du sel marin qu'on redissout au moyen d'une addition de 50 centimètres cubes d'eau. On verse alors dans l'entonnoir 60 à 70 centimètres cubes de sulfure de carbone, on agite pour entraîner les alcools supérieurs dans ce dissolvant qui retombe à la partie inférieure. On laisse reposer quelque temps ; on décante alors la couche inférieure exactement, en ayant soin de ne pas entraîner d'eau, dans un second entonnoir à séparation de 300 centimètres cubes environ de capacité.

Fig. 90.
Entonnoir à séparation.

On recommence trois fois de suite le même traitement au sulfure de carbone ,de façon à entraîner tous les alcools supérieurs mis en liberté. On décante à chaque fois dans le même entonnoir à boule.

Il s'agit alors d'extraire les alcools supérieurs actuellement dissous dans le sulfure de carbone. Pour cela, on ajoute dans l'entonnoir 2 à 3 centimètres cubes d'acide

sulfurique, on agite vivement ; l'acide sulfurique tombe à la partie inférieure, on l'aide à se rassembler par une douce agitation circulaire ; on décante alors cet acide dans un ballon de 125 centimètres cubes ; on lave ensuite deux fois le sulfure par 1 centimètre cube d'acide sulfurique qu'on recueille ensuite dans le ballon.

Comme cet acide sulfurique a entraîné un peu de sulfure de carbone, on enlève ce sulfure par évaporation au moyen d'un courant d'air.

On transforme alors les alcools supérieurs en éthers acétiques en ajoutant dans le ballon 15 grammes d'acétate de soude, et chauffant au bain-marie, au réfrigérant à reflux, pendant un quart d'heure environ. Après refroidissement, on traite par 100 centimètres cubes de solution saturée de sel marin : on sépare ainsi les éthers qui remontent à la surface sous forme de gouttes huileuses dont il s'agit maintenant de mesurer le volume.

Pour cela on fait usage d'un entonnoir à boule, à séparation, dont le tube inférieur est divisé en 1/10 de centimètre cube, dans lequel on verse le contenu du ballon. Lorsque les éthers sont parfaitement rassemblés, on décante la couche inférieure, de façon à amener la couche huileuse des éthers dans la partie graduée de l'appareil. On maintient cet appareil pendant dix minutes dans de l'eau à 15° et on lit alors le volume occupé par les éthers.

Ce volume, multiplié par 0,8, donne la quantité d'alcools isobutylique et amylique contenu dans 100 centimètres cubes de l'alcool soumis à l'analyse.

Il faut avoir soin, avant chaque opération, de nettoyer l'entonnoir gradué à boule avec de l'acide nitrique fumant, puis avec de l'eau. Sans cette précaution, les éthers ne se rassembleraient pas parfaitement et laisseraient des gouttelettes adhérentes aux parois.

Deuxième cas. — On emploie un ermonmir à bouc
un litre de capacité environ ; on y introduit 100 cc
mètres cubes d'alcool, puis 100 centimètres cubes d'
solution saturée de sel marin et 50 centimètres cu
d'eau. On agite et on laisse reposer. On décante a
prendre les alcools supérieurs, on les amène à la te
pérature de 15° et on en fait la lecture, soit V le
volume.

D'autre part, dans la liqueur séparée, on dose les alco
supérieurs, comme dans le premier cas au moyen du s
fure de carbone et on les mesure après transformati
en dérivés nitrés, soit v ce volume.

Le calcul V — v × 0,8 indiquera la quantité d'alco
supérieurs contenus dans 100 centimètres cubes d'alco
à essayer.

Dans ce procédé, l'alcool propylique échappe au dosa
parce qu'il est insoluble dans le sulfure de carbone : o
peut l'évaluer approximativement en filtrant l'eau sal
sur du papier mouillé pour séparer le sulfure de carbon
en soumettant la liqueur filtrée par distillation jusqu
ce qu'elle marque 94° et en essayant le produit résulta
par permanganate de potasse par le procédé Barbet.

D'après cet auteur, 50 centimètres cubes d'alcool co
contenant 1 p. 100 d'alcool propylique, additionnés d
20 centimètres cubes de solution de permanganate d
correspondant à 6gr,3 par litre, décoloraient en 20 secondes 30" pou
leur passage à la teinte saumon ; 50 centimètres cube
d'alcool contenant 10 p. 100 d'alcool propylique add
de la même quantité de la solution de permang
décoloraient en 3 secondes pour le passage à la mêm
teinte.

Nous terminons ce passage relatif à l'analyse des alcool
par un tableau comparatif de la composition de certaine
eaux-de-vie naturelles et artificielles :

	MARC		EAU-DE-VIE		RHUM		KIRSCH	
	Naturel (Riche)	Artificiel (Mohler)	Naturelle (Riche)	Artificielle (Mohler)	Naturel (Jamaïque) (Mohler)	Artificiel (Mohler)	Naturel 1886 (Mohler)	Artificiel (Mohler)
Degré alcoolique. . .	48°,9	44°,5	40°,2	41°,7	50°,6	44°,6	47°,6	43°,6
Extrait	0gr,50	0gr,321	0gr,350	4gr,121	3gr,761	3gr,481	0gr,176	0gr,801
Aldéhydes.	2,900	0,105	0,354	0,027	0,120	0,026	0,058	0,015
Furfurol.	0,0019	0,001	0,0044	0,0015	0,023	0,002	0,0058	0,001
Acides.	0,456	0,252	0,816	0,072	0,960	0,060	0,120	0,084
Alcools supérieurs . .	1,140	0,130	1,429	0,100	0,340	0,080	0,450	0,055
Éthers.	1,740	0,281	1,650	0,140	1,056	0,026	0,352	0,158
Total des impuretés. .	6,2379	0,769	4,2534	0,3405	2,499	0,194	0,9858	0,313

Deuxième cas. — On emploie un entonnoir à boule de un litre de capacité environ ; on y introduit 100 centimètres cubes d'alcool, puis 500 centimètres cubes d'une solution saturée de sel marin et 50 centimètres cubes d'eau. On agite et on laisse reposer. On décante avec précaution les alcools supérieurs, on les amène à la température de 15° et on en fait la lecture, soit V leur volume.

D'autre part, dans la liqueur séparée, on dose les alcools supérieurs, comme dans le premier cas au moyen du sulfure de carbone et on les mesure après transformation en éthers acétiques, soit v ce volume.

Le calcul $V + v \times 0{,}8$ indiquera la quantité d'alcools supérieurs contenus dans 100 centimètres cubes d'alcool à essayer.

Dans ce procédé, l'alcool propylique échappe au dosage parce qu'il est insoluble dans le sulfure de carbone : on peut l'évaluer approximativement en filtrant l'eau salée sur du papier mouillé pour séparer le sulfure de carbone, en concentrant la liqueur filtrée par distillation jusqu'à ce qu'elle marque 60° et en essayant le produit résultant au permanganate de potasse par le procédé Barbet.

D'après cet auteur, 50 centimètres cubes d'alcool contenant 1 p. 100 d'alcool propylique, additionnés de 10 centimètres cubes de solution de permanganate de potasse à $0^{gr},2$, par litre, demandent 21 secondes $30'''$ pour le passage à la teinte saumon ; 50 centimètres cubes d'alcool contenant 10 p. 1000 d'alcool propylique additionnés de la même quantité de la solution de permanganate demandent 9 secondes pour le passage à la même teinte type.

Nous terminons ce passage relatif à l'analyse des alcools par un tableau comparatif de la composition de certaines eaux-de-vie naturelles et artificielles :

	MARC		EAU-DE-VIE		RHUM		KIRSCH	
	Naturel (Riche)	Artificiel (Mohler)	Naturelle (Riche)	Artificielle (Mohler)	Naturel (Jamaïque) (Mohler)	Artificiel (Mohler)	Naturel 1886 (Mohler)	Artificiel (Mohler)
Degré alcoolique. . .	48°,9	44°,5	40°,2	41°,7	50°,6	44°,6	47°,6	43°,6
Extrait	0gr,50	0gr,321	0gr,350	4gr,121	3gr,761	3gr,481	0gr,176	0gr,801
Aldéhydes.	2,900	0,105	0,354	0,027	0,120	0,026	0,058	0,015
Furfurol.	0,0019	0,001	0,0044	0,0015	0,023	0,002	0,0058	0,001
Acides.	0,456	0,252	0,816	0,072	0,960	0,060	0,120	0,084
Alcools supérieurs . .	1,140	0,130	1,429	0,100	0,340	0,080	0,450	0,055
Éthers.	1,740	0,281	1,650	0,140	1,056	0,026	0,352	0,158
Total des impuretés. .	6,2379	0,769	4,2534	0,3405	2,499	0,194	0,9858	0,313

Deuxième cas. — On emploie un entonnoir à boule de un litre de capacité environ ; on y introduit 100 centimètres cubes d'alcool, puis 500 centimètres cubes d'une solution saturée de sel marin et 50 centimètres cubes d'eau. On agite et on laisse reposer. On décante avec précaution les alcools supérieurs, on les amène à la température de 15° et on en fait la lecture, soit V leur volume.

D'autre part, dans la liqueur séparée, on dose les alcools supérieurs, comme dans le premier cas au moyen du sulfure de carbone et on les mesure après transformation en éthers acétiques, soit v ce volume.

Le calcul $V + v \times 0{,}8$ indiquera la quantité d'alcools supérieurs contenus dans 100 centimètres cubes d'alcool à essayer.

Dans ce procédé, l'alcool propylique échappe au dosage parce qu'il est insoluble dans le sulfure de carbone : on peut l'évaluer approximativement en filtrant l'eau salée sur du papier mouillé pour séparer le sulfure de carbone, en concentrant la liqueur filtrée par distillation jusqu'à ce qu'elle marque 60° et en essayant le produit résultant au permanganate de potasse par le procédé Barbet.

D'après cet auteur, 50 centimètres cubes d'alcool contenant 1 p. 100 d'alcool propylique, additionnés de 10 centimètres cubes de solution de permanganate de potasse à $0^{gr},2$, par litre, demandent 21 secondes 30‴ pour le passage à la teinte saumon ; 50 centimètres cubes d'alcool contenant 10 p. 1000 d'alcool propylique additionnés de la même quantité de la solution de permanganate demandent 9 secondes pour le passage à la même teinte type.

Nous terminons ce passage relatif à l'analyse des alcools par un tableau comparatif de la composition de certaines eaux-de-vie naturelles et artificielles :

	MARC		EAU-DE-VIE		RHUM		KIRSCH	
	Naturel (Riche)	Artificiel (Mohler)	Naturelle (Riche)	Artificielle (Mohler)	Naturel (Jamaïque) (Mohler)	Artificiel (Mohler)	Naturel 1886 (Mohler)	Artificiel (Mohler)
Degré alcoolique. . .	48°,9	44°,5	40°,2	41°,7	50°,6	44°,6	47°,6	43°,6
Extrait	0gr,50	0gr,321	0gr,350	4gr,121	3gr,761	3gr,481	0gr,176	0gr,801
Aldéhydes.	2,900	0,105	0,354	0,027	0,120	0,026	0,058	0,015
Furfurol.	0,0019	0,001	0,0044	0,0015	0,023	0,002	0,0058	0,001
Acides.	0,456	0,252	0,816	0,072	0,960	0,060	0,120	0,084
Alcools supérieurs . .	1,140	0,130	1,429	0,100	0,340	0,080	0,450	0,055
Éthers.	1,740	0,281	1,650	0,140	1,056	0,026	0,352	0,158
Total des impuretés. .	6,2379	0,769	4,2534	0,3405	2,499	0,194	0,9858	0,313

II

ANALYSE DES VINS

Corps à doser :

Alcool.	Extrait sec.
Cendres.	Acidité.
Tartre.	Sucre réducteur.
Glycérine.	Tannin.
Acide succinique.	Mannite.

Falsifications :

Mouillage.	Vinage.
Plâtrage.	Acide salicylique.
Acide tartrique.	Salage.
Alunage.	Matières colorantes.

Principaux réactifs :

Alcool.	Éther.
Liqueur alcaline titrée.	Liqueur de Fehling.
Cordes (ré de violon).	Chlorure de baryum.
Perchlorure de fer.	

Dosage de l'alcool. — On se sert pour ce dosage de l'alambic Salleron représenté figure 91. On opère de la façon suivante :

On mesure dans la burette L le liquide à distiller ; à l'aide d'une pipette on amène très exactement le niveau devant le trait supérieur et l'on vide le contenu de la burette dans la chaudière B. On remplit une seconde fois la burette de la même manière et l'on verse encore le liquide dans la chaudière. Il reste dans la burette quelques gouttes de vin ; on y ajoute un peu d'eau, on rince et on verse de nouveau cette petite quantité de liquide dans la

audière. On ferme alors la chaudière avec les vis de ession EE' et le raccord D. On verse de l'eau froide ns le réfrigérant C et il ne reste plus qu'à allumer la mpe A pour que l'appareil fonctionne.

Le vin ne tarde pas à entrer en ébullition, la vapeur engage dans le serpentin et tombe dans la burette. On

Fig. 91. — Alambic Salleron.

nouvelle de temps en temps l'eau du réfrigérant au oyen de l'entonnoir J et l'on reçoit par le tube déver- ur H l'eau qui s'est échauffée. On distille jusqu'à ce e le liquide recueilli dans la burette arrive un peu -dessus du trait supérieur et on complète le volume squ'à ce trait à l'aide de la pipette, avec un peu eau pure.

Le niveau du liquide dans l'éprouvette étant rigoureu- ment affleuré au trait supérieur, on agite le contenu t on laisse reposer quelques instants pour que les bulles

TABLE D

IN

INDICATIONS DU THERMOMÈTRE

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
10	1,4	2,4	3,4	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,6	11,7	12,7	1
11	1,3	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,5	11,6	12,6	1
12	1,2	2,3	3,3	4,3	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10,4	11,5	12,5	1
13	1,2	2,2	3,2	4,2	5,2	6,2	7,2	8,2	9,2	10,3	11,4	12,4	1
14	1,1	2,1	3,1	4,1	5,1	6,1	7,1	8,1	9,1	10,2	11,2	12,2	1
15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1
16	0,9	1,9	2,9	3,9	4,9	5,9	6,9	7,9	8,9	9,9	10,9	11,9	1
17	0,8	1,8	2,8	3,8	4,8	5,8	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8	11,7	1
18	0,7	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,7	10,7	11,6	1
19	0,6	1,6	2,6	3,6	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	11,4	1
20	0,5	1,5	2,4	3,4	4,4	5,4	6,4	7,3	8,3	9,3	10,3	11,2	1
21	0,4	1,4	2,3	3,3	4,3	5,2	6,2	7,1	8,1	9,1	10,1	11,0	1
22	0,3	1,3	2,2	3,2	4,1	5,1	6,1	7,0	7,9	8,9	9,9	10,8	1
23	0,1	1,1	2,1	3,1	4,0	4,9	5,9	6,8	7,8	8,7	9,7	10,6	1
24	0,0	1,0	1,9	2,9	3,8	4,8	5,8	6,7	7,6	8,5	9,5	10,4	1
25	0,0	0,8	1,7	2,7	3,6	4,6	5,5	6,5	7,4	8,3	9,3	10,2	1
26	0,0	0,7	1,6	2,6	3,5	4,4	5,4	6,3	7,2	8,1	9,0	9,9	1
27	0,0	0,5	1,5	2,4	3,3	4,3	5,2	6,1	7,0	7,9	8,8	9,7	1
28	0,0	0,3	1,3	2,2	3,1	4,1	5,0	5,9	6,8	7,7	8,6	9,5	1
29	0,0	0,1	1,1	2,0	2,9	3,9	4,8	5,7	6,6	7,5	8,4	9,2	1
30	0,0	0,0	0,9	1,9	2, 8	3,7	4,6	5,5	6,4	7,3	8,1	9,0	

EXEMPLE : L'alcoomètre marque 8, le thermomètre 19. La richesse alcooliqu

OOLIQUES

100.

TRE

18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
19, 2	20, 2	21, 3	22, 4	23, 5	24, 6	25, 8	26, 9	28, 0	29, 1	30, 1	31, 1	32, 1	10
19, 0	20, 0	21, 0	22, 1	23, 2	24, 3	25, 4	26, 5	27, 7	28, 7	29, 7	30, 7	31, 7	11
18, 7	19, 7	20, 7	21, 8	22, 9	24, 0	25, 1	26, 1	27, 2	28, 2	29, 2	30, 2	31, 2	12
18, 5	19, 5	20, 5	21, 5	22, 6	23, 7	24, 7	25, 7	26, 8	27, 8	28, 8	29, 8	30, 8	13
18, 2	19, 2	20, 2	21, 2	22, 3	23, 3	24, 3	25, 3	26, 4	27, 4	28, 4	29, 4	30, 4	14
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	15
17, 8	18, 7	19, 7	20, 7	21, 7	22, 7	23, 7	24, 7	25, 7	26, 6	27, 6	28, 6	29, 6	16
17, 5	18, 4	19, 4	20, 4	21, 4	22, 4	23, 4	24, 4	25, 4	26, 3	27, 3	28, 2	29, 2	17
17, 3	18, 2	19, 1	20, 1	21, 1	22, 0	23, 0	24, 0	25, 0	25, 9	26, 9	27, 8	28, 8	18
17, 0	17, 9	18, 8	19, 8	20, 8	21, 7	22, 7	23, 6	24, 6	25, 5	26, 4	27, 3	28, 3	19
16, 7	17, 6	18, 5	19, 5	20, 5	21, 4	22, 4	23, 3	24, 3	25, 2	26, 1	27, 0	27, 9	20
16, 4	17, 3	18, 2	19, 1	20, 1	21, 1	22, 1	22, 9	23, 9	24, 8	25, 6	26, 6	27, 5	21
16, 2	17, 0	17, 9	18, 8	19, 8	20, 7	21, 6	22, 5	23, 5	24, 3	25, 2	26, 2	27, 1	22
15, 9	16, 7	17, 6	18, 5	19, 4	20, 3	21, 3	22, 2	23, 1	24, 0	24, 9	25, 8	26, 7	23
15, 7	16, 5	17, 4	18, 2	19, 1	20, 0	21, 0	21, 8	22, 7	23, 6	24, 5	25, 4	26, 3	24
15, 4	16, 2	17, 1	17, 9	18, 8	19, 7	20, 6	21, 5	22, 4	23, 2	24, 2	25, 1	26, 0	25
15, 1	15, 9	16, 7	17, 6	18, 5	19, 4	20, 3	21, 2	22, 1	22, 9	23, 8	24, 7	25, 6	26
14, 8	15, 6	16, 4	17, 3	18, 2	19, 1	20, 0	20, 8	21, 7	22, 6	23, 5	24, 3	25, 2	27
14, 4	15, 2	16, 0	16, 9	17, 9	18, 8	19, 6	20, 5	21, 4	22, 2	23, 1	23, 9	24, 8	28
14, 1	14, 9	15, 7	16, 6	17, 5	18, 4	19, 3	20, 2	21, 0	21, 8	22, 7	23, 6	24, 4	29
13, 8	14, 6	15, 4	16, 3	17, 2	18, 1	19, 0	19, 8	20, 7	21, 5	22, 4	23, 2	24, 0	30

INDICATIONS DU THERMOMÈTRE

lire que 100 litres de ce liquide contiennent 7 litres et 5 décilitres d'alcool pur.

d'air introduites par l'agitation disparaissent, puis on y plonge successivement l'alcoomètre et le thermomètre qui accompagnent l'appareil.

On note les indications des deux instruments et on se reporte à la table de corrections ci-jointe (p. 478-479). On trouvera dans la colonne correspondante un chiffre qu'il n'y aura plus qu'à diviser par deux, pour avoir le degré alcoolique réel.

Exemple : l'alcoomètre marque 20° et le thermomètre 19° la richesse alcoolique correspondante est 18,8 ; le degré alcoolique réel du vin est $\frac{18,8}{2} = 9,4$.

Lorsqu'on a affaire à des vins et à des liquides dont la teneur en alcool dépasse 25 p. 100, on n'opère plus que sur une éprouvette du liquide et on ajoute dans la chaudière une éprouvette d'eau. On distille de façon à recueillir une éprouvette. Le degré lu dans la table est le degré alcoolique vrai, il n'y a pas à en prendre la moitié comme dans le cas précédent.

Dosage de l'alcool au moyen de l'ébulliomètre de Salleron. — L'usage des ébulliomètres tend à se répandre de plus en plus pour l'essai alcoolique des vins, parce que les indications de ces instruments sont commercialement suffisantes, et parce qu'ils permettent de faire très rapidement un grand nombre d'essais. Nous donnerons ici le mode d'emploi de l'ébulliomètre de Salleron modifié qui donne en même temps la richesse alcoolique en degrés de l'ébulliomètre Malligand.

La détermination de la richesse alcoolique des vins, au moyen des ébulliomètres revient à mesurer leur température d'ébullition : à cette température d'ébullition correspond un degré alcoolique donné directement par l'instrument (fig. 92 et 93).

Avant chaque opération du matin et du soir, il faut toujours faire le zéro de l'instrument, en déterminant le

int d'ébullition de l'eau. On opère successivement mme il suit.

Détermination de la température d'ébullition de l'eau[1]. — rser dans la chaudière, par la bulure *t*, la quantité d'eau mesurée au moyen du tube gradué squ'au trait *Eau*.

Placer le thermomètre sur cette bulure. Allumer la lampe L bien lacée sous la cheminée de l'appa-

92. — Ebulliomètre de Salleron.

Fig. 93. — Echelle ébulliométrique.

I ; au bout de quelques instants, le mercure monte, la

[1] *Instruction pratique pour l'analyse des vins*, par J. Dujardin, 1895.

vapeur sort par le haut du réfrigérant; lorsque le mercure est bien immobile, on lit en regard le degré de température, soit 100° 1/10. On desserre le petit écrou qui se trouve derrière l'échelle, on fait mouvoir la réglette centrale qui représente les degrés thermométriques C, et on amène la division 100°,1 en face de la division 0 (zéro) des échelles fixes de droite et de gauche. On serre l'écrou, l'instrument est réglé *et on peut alors faire plusieurs essais sans déterminer à nouveau la température d'ébullition de l'eau*, les changements barométriques ne se produisant généralement qu'avec une certaine lenteur.

Essai des vins. — Ouvrir le robinet, vider la chaudière complètement, la rincer avec du vin à essayer qu'on rejette, souffler par le tube supérieur pour chasser la vapeur d'eau. Verser dans la chaudière une mesure complète de vin (50 centimètres cubes), y placer le thermomètre, remplir d'eau le réfrigérant D et chauffer comme précédemment. Le mercure monte, s'élève rapidement dans le thermomètre et s'arrête ; on attend qu'il soit bien immobile et on note la graduation, soit 90°7.

On se reporte à ce chiffre sur l'échelle *Vins ordinaires*, et en face on lit 13°4, ce qui veut dire que le vin essayé contient 13,4 p. 100 d'alcool pur, en volume, évalué en degrés de l'*alcoomètre légal*.

Sur l'échelle gauche de la règle, on trouve que ce degré correspond à 13°7 de l'ébullioscope *Malligand*.

Recommandations essentielles. — La mèche doit être toujours de même dimension.

Maintenir autant que possible la lampe pleine d'alcool.

Bien rincer la chaudière avec le vin à essayer et souffler dans le tube du réfrigérant pour chasser la vapeur d'eau.

Ne pas plonger le thermomètre très chaud dans le

liquide froid, ne pas le poser en le retirant de la chaudière contre un corps froid.

Si, par suite de cahots, la colonne de mercure se trouve séparée, faire redescendre les bulles en secouant le thermomètre à la façon d'un pendule, le réservoir de mercure étant tenu dans la main, la tige en l'air appliquée contre l'avant-bras. Ne jamais frapper le thermomètre sur un corps dur pour le réunir.

Dosage de l'exrait sec. — On peut doser l'extrait sec, soit par évaporation à 100°, soit au moyen de l'œnobaromètre de M. Houdart.

Extrait à 100°. — On opère de la façon suivante :

25 centimètres cubes de vin sont introduits dans une capsule à fond plat, en platine, tarée et numérotée, ayant 22 millimètres de hauteur et 70 millimètres de diamètre. Cette capsule est placée sur une grille horizontale affleurant exactement l'eau bouillante d'un grand bain-marie à niveau constant. Le bain-marie est installé dans une hotte fermée, à tirage rapide, destinée à éviter la condensation de la vapeur d'eau et à faciliter l'entraînement de la glycérine. On chauffe sept heures au bain-marie, on retire la capsule, on l'essuie, on la porte au dessiccateur ; après refroidissement, on la pèse et l'augmentation de poids trouvée représente le poids des matières fixes à 100° pour 25 centimètres cubes de vin.

Le résultat doit être multiplié par 40.

Pour les vins sucrés ou très riches en extrait, il faut les diluer pour opérer sur un vin contenant une proportion d'extrait normale.

La détermination des extraits, par ce procédé, doit être toujours faite dans les mêmes conditions de température, de temps et de surface de chauffage.

Emploi de l'œnobaromètre Houdart. — Cet instrument est un aréomètre à poids constant et à volume variable : il donne rapidement l'extrait des vins avec une exactitude parfaitement suffisante. De plus, il donne toujours des résultats comparables à eux-mêmes, quel que soit l'opérateur qui le manie. Tous ceux qui ont fait des analyses de vin savent qu'il n'en est pas de même pour

Fig. 94. — Œnobaromètre de Houdart.

la détermination de l'extrait à 100° et que l'œnobaromètre est tout indiqué, pour la détermination des extraits, le jour où on unifiera enfin les méthodes analytiques.

Pour se servir de l'œnobaromètre de Houdart, il faut d'abord déterminer la richesse alcoolique du vin, soit 12°.

Cela étant fait, on remplit l'éprouvette (fig. 94) du vin à essayer et on y plonge l'œnobaromètre dont la tige et le cylindre doivent être dans le plus grand état de propreté. On lit alors, sur la tige, au sommet du ménisque, la division correspondante. Soit 10°.

On prend ensuite la température du vin en laissant quelques instants le thermomètre dans l'éprouvette : soit 13° son indication.

TABLE I

Table indiquant l'augmentation de densité en grammes. causée par la diminution de la température au-dessous de 15°.

Ces quantités sont à **retrancher** *des nombres fournis par l'Œnobaromètre.*

RICHESSE ALCOOLIQUE

TEMPÉRATURE	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°
5°	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,7	1,8	2,0	2,2	2,3
6°	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,2	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1
7°	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	1,2	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	1,8	1,8
8°	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	1,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,5
9°	0,7	0,8	0,7	0,9	0,9	1,1	1,2	1,0	1,1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,4
10°	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1
11°	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9
12°	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
13°	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
14°	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4

On se reporte alors au premier ou au second tableau ci-joint, dans le cas où la température est inférieure ou supérieure à 15°. Dans le cas actuel, c'est au premier tableau.

On trouve que dans ce cas, il faut retrancher 0,4 à l'indication de l'œnobaromètre ; cette indication devient donc 10 — 0,4 ou 9,6.

TABLE II

Table indiquant la diminution de densité en grammes causée par l'élévation de la température au-dessus de 15°.

Ces quantités doivent être **ajoutées** *aux chiffres fournis par l'OEnobaromètre.*

RICHESSE ALCOOLIQUE

TEMPÉRATURE	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°
16°	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
17°	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
18°	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6
19°	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9	0,9
20°	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2
21°	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,4
22°	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,6
23°	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,9	2,0	1,9
24°	1,5	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	2,1	2,2	2,1
25°	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1	2,2	2,4	2,5	2,3

On lit alors dans la table n° 3 (p. 488-489) l'indication correspondant à la richesse alcoolique et à l'indication de l'œnobaromètre. Ici on trouve, en regard des colonnes 9,5 et 12 le chiffre 24,5, qui indique que le vin contient 24^{gr},5 d'extrait par litre.

Dosage des cendres. — La capsule contenant l'extrait
c est chauffée d'abord avec précaution jusqu'à ce qu'il se
gage des vapeurs odorantes, puis plus fort, jusqu'à ce
'il ne reste plus qu'un résidu charbonneux. On la place
rs au moufle et on calcine au rouge jusqu'à ce que les
dres soient blanches. On retire la capsule du
ufle, on la laisse refroidir ; on arrose les cendres avec
solution concentrée de carbonate d'ammoniaque et
dessèche à 100°. On chauffe ensuite quelques instants
s dépasser la température du rouge sombre. On laisse
roidir dans le dessiccateur et on pèse.

Dosage de l'acidité. — On prépare d'abord une
ution de soude caustique, correspondant à 10 grammes
cide sulfurique par litre. Pour cela, il suffit de mesurer
4cc,08 de la solution alcaline normale, qu'on étend
suite dans une carafe jaugée, de façon à faire un litre.
On mesure ensuite, au moyen d'une pipette, dans un
se à précipité, 10 centimètres cubes du vin à essayer,
'on dilue en ajoutant, suivant la coloration, 200 à
0 centimètres cubes d'eau distillée, puis deux gouttes
phtaléine du phénol. On verse alors, au moyen d'une
rette, la solution alcaline préparée jusqu'à ce qu'une
utte produise la coloration rouge violacé. On lit le
mbre de centimètres cubes ajoutés, soit n.

$$n \times 0{,}010 \times 100$$

lique l'acidité par litre calculée en acide sulfurique.

Dosage du bitartrate de potasse (*crème de tartre*). —
ns une fiole à fond plat, en verre de Bohême, on verse
centimètres cubes de vin et 80 centimètres cubes
n mélange à volumes égaux d'éther et d'alcool. On
ite, on bouche le flacon et on le laisse en repos pen-
nt quarante-huit heures. Au bout de ce temps, tout le

TABLE III

Table œnobarométrique de M. Houdart donnant le poids de l'extrait sec des vins.

RICHESSE ALCOOLIQUE

	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5
1,0																	9,3	10,5	11,5	12,6	13,6	14,6
1,5																	10,3	11,5	12,6	13,6	14,6	15,7
2,0																	11,3	12,6	13,6	14,6	15,7	16,7
2,5																	12,4	13,6	14,6	15,7	16,7	17,7
3,0															11,1	12,4	13,4	14,6	15,7	16,7	17,7	18,7
3,5															12,2	13,4	14,4	15,7	16,7	17,7	18,7	19,8
4,0													10,9	12,2	13,2	14,4	15,5	16,7	17,7	18,7	19,8	20,8
4,5													11,9	13,2	14,2	15,4	16,5	17,7	18,7	19,8	20,8	21,8
5,0											10,5	11,7	13,0	14,2	15,2	16,5	17,5	18,7	19,8	20,8	21,8	22,9

8,0										11,7	13,2	14,4	15,7	16,7	17,9	19,2	20,4	21,4	22,7	23,7	24,9	26,0	27,0	28,0	29,0
8,5										12,8	14,2	15,4	16,7	17,7	19,0	20,2	21,4	22,5	23,7	24,7	26,0	27,0	28,0	29,0	30,1
9,0										13,8	15,2	16,5	17,7	18,7	20,0	21,2	22,5	23,5	24,7	25,7	27,0	28,0	29,0	30,1	31,1
9,5										14,8	16,3	17,5	18,7	19,8	21,0	22,2	23,5	24,5	25,7	26,8	28,0	29,0	30,1	31,1	32,1
10,0										15,9	17,3	18,5	19,8	20,8	22,0	23,3	24,5	25,5	26,8	27,8	29,0	30,1	31,1	32,1	33,2
10,5										16,9	18,3	19,6	20,8	21,8	23,1	24,3	25,5	26,6	27,8	28,8	30,1	31,1	32,1	33,2	34,2
11,0										17,9	19,4	20,6	21,8	22,9	24,1	25,3	26,6	27,6	28,8	29,9	31,1	32,1	33,2	34,2	35,2
11,5										19,0	20,4	21,6	22,9	23,9	25,1	26,4	27,6	28,6	29,9	30,9	32,1	33,2	34,2	35,2	36,3
12,0										20,0	21,4	22,7	23,9	24,9	26,2	27,4	28,6	29,7	30,9	31,9	33,2	34,2	35,2	36,3	37,3
12,5										21,0	22,5	23,7	24,9	26,0	27,2	28,4	29,7	30,7	31,9	33,0	34,2	35,2	36,3	37,3	38,3
13,0										22,0	23,5	24,7	26,0	27,0	28,2	29,5	30,7	31,7	33,0	34,0	35,2	36,3	37,3	38,3	39,3
13,5										23,1	24,5	25,7	27,0	28,0	29,3	30,5	31,7	32,8	34,0	35,0	36,3	37,3	38,3	39,3	40,4
14,0										24,1	25,5	26,8	28,0	29,0	30,3	31,5	32,8	33,8	35,0	36,0	37,3	38,3	39,3	40,4	41,4
14,5										25,1	26,6	27,8	29,0	30,1	31,3	32,5	33,8	34,8	36,0	37,1	38,3	39,3	40,4	41,4	42,4
15,0										26,2	27,6	28,8	30,1	31,1	32,3	33,6	34,8	35,8	37,1	38,1	39,3	40,4	41,4	42,4	43,5
15,5											28,6	29,9	31,1	32,1	33,4	34,6	35,8	36,9	38,1	39,1	40,4	41,4	42,4	43,5	44,5
16,0											29,7	30,9	32,1	33,2	34,4	35,6	36,9	37,9	39,1	40,2	41,4	42,4	43,5	44,5	45,5
16,5											30,7	31,9	33,2	34,2	35,4	36,7	37,9	38,9	40,2	41,2	42,4	43,5	44,5	45,5	46,6

INDICATION DE L'ŒN

tartre s'est précipité, une partie en suspension dans le liquide, l'autre fortement collée sur les parois du verre.

On décante le liquide éthéro-alcoolique sur un petit filtre, on lave plusieurs fois le flacon avec le mélange d'éther et d'alcool, en ajoutant le liquide de lavage sur le filtre jusqu'à neutralité. On introduit alors le filtre dans la fiole à fond plat avec un peu d'eau chaude pour dissoudre tout le tartre. On teinte ensuite la liqueur avec le tournesol, et on en prend le titre avec la potasse décinormale.

Soit n le nombre de centimètres cubes de solution alcaline employée,

$$n \times 0{,}0188 \times 50$$

donnera la quantité de bitartrate de potasse contenu dans un litre du vin soumis à l'analyse.

Dosage du sucre réducteur. — Il faut d'abord procéder à la décoloration du vin. On prélève 100 centimètres cubes de vin et on les fait bouillir pour chasser l'alcool ; après refroidissement, on ajoute 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb et on complète de nouveau le volume à 100 centimètres cubes. On filtre.

Dans la liqueur filtrée, on peut doser le sucre au moyen de la liqueur de Fehling, soit par décoloration, soit par la méthode de M. Aimé Girard. (Voir *Analyse des sucres*.)

Dosage de la glycérine. — On évapore 250 centimètres cubes de vin avec quelques grammes de chaux éteinte ou d'hydrate de baryte dans le vide sec, et on reprend le résidu solide par un mélange de 100 centimètres cubes d'alcool à 92° et 150 centimètres cubes d'éther à 62°. On filtre, on évapore sans chauffer ; on fait passer dans une capsule tarée, on évapore dans le

de sur l'acide sulfurique, puis sur l'anhydride phospho-
que, et on pèse la glycérine pure.

Si les vins sont plâtrés, ce procédé devient inappli-
able. Dans ce cas, on évapore 250 centimètres cubes de
in au cinquième de leur volume, on ajoute de l'acide
ydrofluosilicique, un volume d'alcool ; on filtre, puis on
joute un excès d'eau de baryte ; on évapore dans le vide
ur du sable quartzeux, enfin on reprend par 300 centi-
ètres cubes d'un mélange d'alcool et d'éther purs et
nhydres, à volumes égaux. On évapore ce liquide et on
maintient vingt-quatre heures le résidu dans le vide sec
ur l'anhydride phosphorique; on pèse la glycérine pure
insi obtenue (H. Raynaud). On multiplie le poids de
lycérine par 4 pour le ramener au litre.

Il est préférable de peser la glycérine dans une nacelle
urée assez grande, qu'on introduit ensuite dans un tube
hauffé à 180° et où on fait le vide. On pèse après deux
eures ; la différence de poids donne exactement la gly-
érine.

En Allemagne, on évapore 100 centimètres cubes de
in dans une capsule spacieuse à fond rond, et quand il
e reste plus que 10 centimètres cubes, on ajoute un
xcès de lait de chaux et du sable lavé, et on termine
évaporation ; le résidu broyé est repris au bain-marie
ar 50 centimètres cubes d'alcool à 96°, recueilli sur
n filtre et épuisé par de petites quantités d'alcool dont
n a en tout 100-200 centimètres cubes ; on distille, on
eprend le résidu sirupeux par 10 centimètres cubes
'alcool absolu, on filtre, on ajoute 15 centimètres cubes
'éther, on laisse déposer, on filtre et on évapore ; on
èche une heure à l'étuve et on pèse.

Dosage du tannin. — Nous avons traité ce sujet au
hapitre du *Dosage du tannin en général.*

Si le vin à analyser est un vin blanc, on traitera

l'échantillon (100 centimètres cubes) par un gramme environ de cordes (rède violon ; Procédé de M. Aimé Girard) et on titrera un même volume de vin avant et après ce traitement par une solution de permanganate de potasse titrée par rapport à une quantité connue de tannin. Par différence, on aura la quantité de tannin contenu dans le vin, calculée en gallo-tannin.

Dans les vins rouges, il vaudra mieux employer le procédé de M. Aimé Girard, tel que nous l'avons décrit au *Dosage du tannin*. Ce procédé donne la quantité totale de matières astringentes contenues dans l'échantillon.

Dosage de l'acide succinique. — On prélève 250 centimètres cubes de vin et on les mélange avec du sable calciné sec. On évapore dans le vide. On obtient ainsi une masse qu'on épuise par l'éther absolu ; il faut employer en plusieurs fois 200 à 250 centimètres cubes d'éther et continuer tant que l'éther s'acidifie. On filtre. On laisse évaporer spontanément jusqu'à siccité, à l'abri de la poussière. L'acide succinique se dépose sous forme de petits cristaux.

On dissout ces cristaux dans l'eau et on détermine l'acidité au moyen de la solution décinormale de potasse. Soit n le nombre de centimètres cubes employés.

$$n \times 4 \times 0{,}0059$$

donnera la quantité d'acide succinique contenu dans un litre du vin à analyser.

Dosage de la mannite. — Depuis quelque temps on a signalé, notamment dans certains vins produits dans les climats à température élevée, Algérie, Tunisie, Espagne, et dans ceux produits dans le midi de la France pendant les années très chaudes (vins du Bordelais prin-

cipalement), la présence de la mannite. L'existence de ce composé, due aux mauvaises conditions dans lesquelles s'est opérée la fermentation, a pour effet d'augmenter, dans des proportions souvent très fortes, l'extrait du vin. Toutes les fois donc que la quantité d'extrait s'élèvera d'une façon anormale on en évaporera un certain volume jusqu'à consistance sirupeuse, on laissera refroidir le résidu dans un lieu froid, et si on aperçoit dans la masse, après deux jours de repos, des cristaux en aiguilles groupées par petites houppes, on sera conduit à faire le dosage de la mannite, représentée par ces cristaux, et on opérera de la façon suivante :

100 centimètres cubes de vin sont évaporés au bain-marie à consistance de sirop, puis abandonnés pendant un jour ou deux dans un lieu aussi frais que possible.

La masse cristalline ainsi obtenue est lavée à l'alcool à 85°. Ce dissolvant entraîne la glycérine, les acides libres et aussi 1/10 environ de la mannite totale.

Enfin le résidu insoluble est broyé avec un peu de noir animal et de sable et épuisé par lavages successifs avec de l'alcool à 85°, bouillant, jusqu'à obtention de 60 à 90 centimètres cubes de liquide.

Cette solution alcoolique est abandonnée à la cristallisation au frais pendant un jour ou deux : il ne reste plus alors qu'à séparer la mannite, à la sécher et à la peser.

Analyses de vins divers [1].

	Alcool p. 100 vol.	Extraits à 100°	Extraits vide	Cendres.	Tartre.	Mat. réd. en glue.	Sulfate de pot.	Acidité en H^2SO^4.
Aude, Corbière 1882.	10,3	24,6	29,6	4,35	1,30	3,80	3,67	3,76
— Narbonne 1881	9,6	22,4	26,3	4,10	2,25	1,70	2,80	5,00
— — 1883. . . .	10,5	22,6	26,3	4,30	2,63	1,08	3,48	5,39
Charente 1883	8,2	18,5	23,1	2,40	2,73	1,21	0,31	5,09
Cher *blanc* 1883.	7,2	16,0	19,6	1,68	3,30	0,86	0,25	6,61
— rouge 1883	6,6	20,6	25,6	2,60	4,22	1,63	0,34	6,81
Côte-d'Or, Beaune	9,3	21,7	25,8	2,10	3,76	2,40	0,40	3,19
— Pommard vieux .	11,9	21,6	24,3	2,03	1,51	0,40	0,65	3,25
— Puligny 1879. . .	6,8	23,3	27,5	1,87	2,83	1,00	0,23	5,31
— rouge 1883. . . .	7,1	17,7	22,9	1,68	3,49	0,91	0,25	7,05
— *blanc* 1883. . . .	7,9	14,1	20,0	2,04	3,02	1,04	0,15	5,00
Gard, Nimes 1882.	9,4	22,7	25,9	3,81	3,49	0,90	1,89	3,43
Gironde, St-Estèphe 1878 . .	11,1	22,4	28,3	2,20	1,31	1,50	0,49	2,90
— St-Emilion vieux. .	10,9	22,1	27,9	2,60	2,00	0,80	0,72	4,60
— Chât.-Larose 1864 .	10,9	21,5	26,2	3,00	1,90	0,50	0,53	3,90
— Mouton-Rotschild 1878. . .	11,7	22,3	27,2	3,00	1,60	0,50	0,58	3,50
Hérault, Capestang 1880 . .	8,0	18,4	22,4	3,56	2.44	3,80	2,33	3,83
— Ramejan 1881 . .	8,9	20,9	25,2	2,85	3,00	1,30	1,33	2,86
— — 1883 . . .	10,0	18,2	22,4	2,12	3,67	0,52	0,69	4,85
— rouge 1883.	6,6	23,7	25,9	4,60	3,01	0,91	3,50	6,51
— Minervois 1883. . .	7,9	23,4	24,2	4,08	3,03	0,89	2,81	6,09
Indre-et-Loire, Bléré 1881 . .	8,2	23,7	26,3	2,11	2,03	1,40	0,18	3,00
Loir-et-Cher, Blois 1881. . .	7,6	18,3	21,9	2,15	3,20	1,80	0,25	4,88
Loire-Inf., Nantes *blanc* 1883.	6,1	15,1	19,1	1,48	1,89	1.02	traces	6,81
Lot, Cahors 1881	10,0	21,8	25,0	1,97	3,92	1,70	0,16	3,40
Pyr.-Orient., Roussillon 1881.	12,3	24,7	28,9	3,87	1,04	2,50	3,03	2,92
Saône-et-Loire, Mâcon 1881 .	10,5	18,7	24,1	1,85	2,10	0,70	0,53	5,07
— Thorins 1878.	12,2	24,0	31,6	2,14	2,43	1,80	0,30	4,96
Yonne, Augy 1881.	7,0	19,3	23,7	2,30	2,78	2,10	0,41	5,00
— Joigny 1884	8,0	20,3	24,8	2,24	3,29	1,74	0,15	5,72
— *blanc* 1883.	7,7	19,2	21,9	1,64	3,58	0,81	0,02	7,25
Algérie, Bône 1881	10,3	19,1	24,6	2,89	0,82	0,60	1,65	6,37
— Staouéli 1880. . . .	10,4	22,3	28,8	4,62	0,80	0,70	4,07	4,80
Espagne rouge 1881.	14,8	25,6	30,4	4,03	1,90	3,50	3,00	2,70
— — 1883.	10,7	19,2	24,2	4,32	1,98	1,09	3,32	4,50
Italie, Riposto 1880.	13,2	24,1	28,4	3,88	0,86	3,70	1,51	2,90
— rouge 1883.	13,0	32,0	37,6	4,52	2,92	4,38	3,74	6,17
— Sicile 1883.	13,8	27,2	33,0	3,08	1,51	3,62	0,37	4,80
Portugal, rouge 1882	13,5	20,8	26,0	2,92	3,15	2,90	0,27	3,72
Turquie, Andrinople 1878 . .	11,4	22,9	29,6	2,47	2,06	5,00	0,71	3,10
Piquette, lavage des marcs 1883, Midi	5,9	17,9	20,8	4,68	3,59	traces	2,75	4,07

[1] *Agenda du chimiste.*

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS

Les déterminations précédentes étant faites, le chimiste devra établir un tableau récapitulatif qui pourra lui servir pour le calcul des constantes relatives à la recherche du mouillage et du vinage. Il devra ensuite diriger ses investigations vers la recherche d'autres pratiques frauduleuses qui seront examinées ci-après.

Voici d'abord, d'après le Comité consultatif des arts et manufactures comment on devra calculer le mouillage et le vinage.

Calcul du vinage. — 1° *Vins rouges.* — L'expérience a démontré que dans les vins de vendange naturels il existe un rapport déterminé entre le poids de l'extrait sec et celui de l'alcool.

Le poids de l'alcool est au maximum quatre fois et demie celui de l'extrait.

Lorsque ce rapport est dépassé (avec une tolérance de 1/10 en plus, soit 4,6) on doit conclure au vinage.

Pour déterminer le rapport on divisera le poids de l'alcool (obtenu en multipliant la richesse exprimée en volume par 0,8) par le poids de l'extrait réduit, déterminé comme nous le disons ci-dessous :

NOTA. — Dans le cas des vins plâtrés ou contenant du sucre, le poids de l'extrait trouvé directement sera diminué du nombre de grammes moins 1, donné par les dosages de sucre et de sulfate de potasse.

Si, par exemple, on avait trouvé :

Extrait sec.	29,700
Sulfate de potasse	3,100
Sucre réducteur	4,500

l'extrait deviendrait $29{,}700 - (2{,}100 + 3{,}500) = 24{,}100$.

Le nouvel extrait s'appellera « extrait réduit ».

2° *Vins blancs.* — Pour les vins de cette nature le rapport maximum est fixé à 6,5.

A titre de renseignements on pourra se servir des indications fournies par la densité ; l'expérience a en effet montré que, dans la grande majorité des cas, la densité des vins est voisine de celle de l'eau et jamais inférieure à 0,985.

Lors donc qu'un vin aura une densité inférieure à 0,985, on pourra être certain qu'il a été viné.

Cette densité pourra être déterminée soit par la balance, soit par le densimètre, soit par l'alcoomètre qui n'est qu'un densimètre spécial (12°5 à l'alcoomètre).

Calcul du vinage accompagné de mouillage. — Dans certains cas il peut être intéressant de rechercher si un vin a été viné et mouillé, c'est-à-dire additionné d'eau ; la règle suivante pourra être appliquée :

Dans tous les vins normaux la somme de l'alcool pour cent, en volume, et de l'acidité par litre, en poids, n'est presque jamais inférieure à 12,5.

L'addition d'eau affaiblit ce nombre, l'addition d'alcool au contraire l'augmente.

Lorsque l'on soupçonnera un vin d'avoir été mouillé et alcoolisé, on déterminera d'abord le rapport de l'alcool à l'extrait, si le nombre obtenu est supérieur à 4,5 on ramènera par le calcul le rapport à 4,5, et on aura ainsi le poids réel de l'alcool, et par suite la richesse alcoolique du vin naturel ; la différence avec la richesse trouvée directement représentera la surforce alcoolique ; puis on fera la somme acide-alcool telle qu'elle a été précédemment définie ; si le vin a été mouillé le nombre deviendra inférieur à 12,5, c'est à-dire anormal, et le mouillage sera manifeste.

Soit, par exemple, un vin donnant :

Extrait sec, par litre. . . . . $14^{gr},200$
Acidité par litre. . . . . 3 ,100
Alcool (en volume), p. 100 . . . . . $16^{cc},000$
Le rapport, en poids, alcool-extrait $= \frac{16 \times 0,8}{14,2} = 9,01.$
La somme alcool-acide = 19,100.

En ramenant le rapport à 4,5, on a :

Poids de l'alcool naturel $14,200 \times 4,5 = 63,900$;
Richesse alcoolique correspondante $63,900 : 0,8 = 7,99$;
Surforce alcoolique $16 - 7,99 = 8,01$;
La somme alcool-acide devient $7,99 + 3,100 = 11,090$.

On se trouve donc en présence d'un vin dont le rapport alcool-extrait, déterminé directement, est supérieur à 4,5 et dont la somme alcool-acide, corrigée du vinage, est inférieure à 12,5, et l'on doit conclure à une double addition d'eau et d'alcool.

En règle générale, lorsque la somme alcool-acide directe est comprise entre 18 et 19 ou supérieure à ce chiffre, il y a une grande présomption de vinage.

Observation importante. — Le calcul du vinage et du vinage accompagné de mouillage est basé, comme il est admis, sur ce fait que dans les vins rouges de vendange il existe un rapport déterminé, égal au maximum à 4,5, entre le poids de l'extrait sec et celui de l'alcool.

Il résulte de nombreuses observations qu'il n'en est pas toujours ainsi et qu'un grand nombre de cépages donnent des vins naturels dans lesquels ce rapport de 4,5 est souvent dépassé.

Dans l'impossibilité manifeste où l'expert se trouve le plus souvent de pouvoir se procurer, pour la comparaison, un échantillon du vin du cru, du cépage et de l'année, identique à celui qui est soumis à son examen, nous lui

conseillons la plus grande prudence au point de vue des conclusions qu'il sera tenu de poser relativement au vinage et au mouillage, jusqu'au jour où sa conviction pourra s'étayer sur des certitudes scientifiques qui manquent encore jusqu'à présent.

Recherche du plâtrage. — Les vins ne doivent pas contenir plus de deux grammes par litre de sulfate de potasse.

Lorsqu'on veut doser exactement le sulfate de potasse dans un vin, il suffit d'en précipiter un volume connu, 100 ou 200 centimètres cubes, après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique, par le chlorure de baryum et de peser le sulfate de baryte obtenu ainsi qu'il est indiqué au dosage des sulfates. Le poids de sulfate de baryte trouvé, multiplié par 0,7473, donne le sulfate de potasse correspondant.

Le plus généralement on peut se contenter de voir si le vin est plâtré au delà des limites permises : pour cela on prépare une solution contenant par litre $4^{gr},781$ de chlorure de baryum anhydre, ou $5^{gr},608$ de chlorure de baryum pur cristallisé et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Cette solution est telle que 10 centimètres cubes correspondent à 0,040 de sulfate de potasse.

On mesure 20 centimètres cubes de vin et on les additionne de 10 centimètres cubes de la solution de chlorure de baryum, on agite, on laisse déposer quelque temps et on filtre. Dans la liqueur claire filtrée, on ajoute quelques gouttes de la solution de chlorure de baryum ; si la liqueur reste limpide, le vin n'est pas suspect de plâtrage ; si au contraire on a un nouveau précipité, c'est que l'échantillon contient plus de 2 grammes de sulfate de potasse par litre.

Recherche de l'acide salicylique. — Dans une boule

à décantation (fig. 90) on verse 20 centimètres cubes de vin préalablement traité par une solution de gélatine et on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique ou chlorhydrique pour mettre l'acide salicylique en liberté. On agite alors avec 20 centimètres cubes d'éther pur. On laisse en repos, on rejette la couche inférieure et on recueille la couche éthérée dans une capsule à fond plat. On laisse l'éther s'évaporer spontanément. Quand il a disparu on ajoute une ou deux gouttes d'une solution très étendue de perchlorure de fer : dans le cas de la présence de l'acide salicylique on obtiendra une coloration violette caractéristique.

Recherche de l'acide tartrique libre. Dosage de cet acide. — On fait l'extrait sec du vin et on l'épuise par l'alcool qui dissout l'acide tartrique. On évapore l'alcool et on reprend le résidu par un peu d'eau. La solution doit donner avec une solution acétique d'acétate de potasse un précipité de bitartrate.

Pour doser l'acide tartrique libre on sature exactement 10 centimètres cubes de vin par une solution de potasse pure, puis on y ajoute 40 centimètres cubes de vin non saturé. On dose alors le tartre sur 20 centimètres cubes du mélange comme il est indiqué précédemment. Si les deux dosages concordent, c'est qu'il n'y a pas d'acide tartrique libre : si le dernier est supérieur au premier c'est qu'il y a une quantité d'acide libre correspondant à la différence des deux résultats.

Cette différence multipliée par 0,7978 indique l'acide tartrique libre. On multiplie par 50 pour ramener au litre.

Recherche du salage. Dosage du chlorure de sodium. — On dosera le chlore sur les cendres du vin comme il est indiqué à l'analyse des cendres des végétaux. On multipliera le chlorure d'argent trouvé par 0,4076 pour avoir le chlorure de sodium.

On a admis que la quantité de chlorure de sodium par litre de vin ne doit pas dépasser $0^{gr},200$. Ce chiffre ne doit cependant pas être regardé comme une limite supérieure, car certaines pratiques commerciales honnêtes, salage de la colle, lavage des fûts à l'eau de mer, peuvent venir remonter ce chiffre. Un vin ne devra cependant pas contenir plus de $0^{gr},500$ de sel marin.

Recherche de l'alun. — On recherchera et on dosera l'alumine dans les cendres du vin sur les cendres de 250 ou 500 centimètres cubes de vin. On reprendra ces cendres par l'acide chlorhydrique, on filtrera, on ajoutera quelques gouttes d'une solution de perchlorure de fer concentré et on précipitera par un excès de potasse. On filtrera, on lavera le précipité. On acidulera la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, on précipitera l'alumine par l'ammoniaque et on la pèsera par les procédés ordinaires.

Un litre de vin naturel ne renferme pas plus de $0^{gr},02$ d'alumine par litre.

MARCHE SYSTÉMATIQUE A SUIVRE POUR RECONNAITRE LA NATURE DES MATIÈRES COLORANTES ÉTRANGÈRES AJOUTÉES AU VIN

Parmi toutes les méthodes indiquées pour la recherche des matières colorantes ajoutées frauduleusement au vin, nous indiquerons d'abord l'essai sur le bâton de craie albuminée ; nous donnerons ensuite la méthode décrite par M. Armand Gautier pour la reconnaissance de la matière colorante suspecte et nous terminerons par la méthode de recherche des colorants dérivés de la houille de M. Otto de Witt, méthode qui pourra servir à l'analyse des poudres colorantes commerciales destinées soit à la falsification des vins, soit à tout autre usage.

Essai sur la craie albuminée. — On prépare la craie albuminée en trempant de la craie ordinaire dans une solution d'albumine à 10 p. 100, séchant d'abord à basse température puis à 100°.

Au moment de se servir du bâton, on en gratte la partie supérieure à l'aide d'un canif.

On pratique ensuite l'essai de la façon suivante : à l'aide d'une baguette de verre on prend une ou deux gouttes du vin à essayer qu'on dispose sur la face poreuse du bâton de craie albuminée, on attend vingt à trente minutes, puis la laque obtenue étant sèche, on examine la couleur de la tache ainsi produite. Deux cas peuvent se présenter.

1° La tache est gris clair, gris ardoise ou bleu-indigo : dans ce cas le vin n'est pas suspect de falsification ;

2° La tache est verdâtre, violacée ou rose : le vin est suspect. On passe alors à la recherche de la matière colorante au moyen de la méthode suivante.

RECHERCHE DE LA MATIÈRE COLORANTE[1]

Préparation préalable de l'essai. — On ajoute au vin à examiner le dixième de son volume d'un mélange de blanc d'œuf battu avec 1,5 volume d'eau. Au bout d'une demi-heure, on filtre la liqueur et on la fait passer au ton violet en ajoutant quelques gouttes de bicarbonate sodique. Toutes les réactions suivantes, sauf celle de l'indigo, doivent être tentées sur le liquide ainsi préparé. Les titres et les volumes des liqueurs servant de réactifs doivent être pris très exactement.

(A). On met à part la liqueur vineuse violacée obtenue après collage. On continue à laver le (*a*). Le précipité dû au collage et retenu par le filtre reste après lavage de couleur vineuse, lilas, ou lilas marron. On passe à l'essai (B).

[1] Armand Gautier. *Dictionnaire de Würtz*, p. 709, 3e vol.

précipité albumineux jusqu'à ce que les liqueurs de lavage coulent incolores. Deux cas peuvent alors se présenter.

(*b*). Le précipité est bleu violacé ou bleu. On le détache du filtre, on le délaye dans de l'eau et l'on sature avec soin avec du carbonate potassique étendu. On obtient ainsi un mélange de couleur bleu foncé et, après filtration, une liqueur bleue. Une partie du précipité non saturé de carbonate alcalin, bouillie avec de l'alcool, donne une liqueur bleue et non rose . . . . . *Indigo.*

(B). 2 centimètres cubes de vin suspect collé sont traités par 6 à 8 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude au 200e.

(*a*). Le mélange avec le carbonate vire au lilas ou au violet ; quelquefois seulement il prend une teinte vineuse ou violacée. On passe à l'essai (C).

(*b*). Le mélange vire au vert bleuâtre avec ou sans légère teinte vineuse ou violacée. On passe à l'essai (L).

(C). On porte à l'ébullition le mélange lilas ou vineux de l'essai répondant aux réactions (B) (*a*).

(*a*). L'essai reste coloré en rose ou lilas vineux. On passe à l'essai (D).

(*b*). Le lilas ou le ton vineux disparaît (il peut être remplacé dans le cas du phytolacca par du marron). On passe à l'essai (E).

(D). On traite 4 centimètres cubes du vin collé ayant répondu à l'essai (C) (*a*) par 2 centimètres cubes d'une solution d'alun à 10 p. 100 et 2 centimètres cubes d'une solution à 10 p. 100 de carbonate de sodium

(*a*). Laque lilas passant peu à peu au rose roux à l'air. Liqueur filtrée grisâtre avec teinte marron. Le bicarbonate de soude à 8 p. 100 avive à chaud la teinte rouge. . . . . *Fernambouc.*

(*b*). Laque vineuse violacée. Liqueur filtrée vert bouteille, brun, marron faible si le campêche était plus abondant. L'ébullition avec le bicarbonate de sodium donne une solution d'un beau violet . . . . . *Campêche.*

(*c*). Laque bleuâtre ou bleu verdâtre légèrement rosée. Liqueur filtrée lilas. L'ébullition avec le bicarbonate ne fait pas disparaître entièrement cette teinte ; l'eau de chaux laisse persister le rose à froid . . . . . *Cochenille.*

cristallisé. On jette sur un filtre. On examine la laque insoluble et la liqueur filtrée.

(*d*). Laque vert bleuâtre. Liqueur presque incolore. L'ébullition avec le bicarbonate sodique fait passer la liqueur au ton thé foncé. . . . *Vins naturels de quelques cépages.*

(E). 4 centimètres cubes du vin ayant subi l'essai (C) (*b*) sont traités par 2 centimètres cubes d'alun à 10 p. 100 ; on ajoute 2 centimètres cubes de carbonate de sodium 10 p. 100 et l'on filtre.

(*a*). La liqueur filtrée est d'un ton lilas ou vineux. On passe à l'essai (F).

(*b*). La liqueur filtrée est vert bouteille ou vert marron. On passe à l'essai (G).

(F). 2 centimètres cubes de vin collé sont traités par 1 centimètre cube de sous-acétate de plomb à 15° Baumé. On agite, on filtre.

(*a*). La liqueur filtrée passe rose. *Phytolacca.*

(*b*). La liqueur qui filtre passe jaunâtre ou de teinte rousse. . *Betterave fraiche.*

(G). La laque alumineuse obtenue par l'essai (E) (*b*) était.

(*a*). Bleu foncé. On passe à l'essai (H)

(*b*) Verte, vert rosé, ou vert très légèrement bleuâtre. On passe à l'essai (I).

(H). On prend deux nouveaux centim. cubes de vin primitif ayant répondu à l'essai (G) (*a*), on les traite par 2 centimètres cubes d'une solution de bicarbonate de soude à 8 p. 100 chargée de gaz carbonique.

(*a*). La liqueur reste un instant lilas et passe presque aussitôt au gris bleuâtre. Un échantillon nouveau traité comme ci-dessus par le carbonate de sodium et bouilli devient gris sombre verdâtre . . . . . *Sureau.*

(*b*). La liqueur garde une teinte lilas ou marron sale. Le carbonate de sodium employé comme ci-dessus tend à la décolorer. . . . . *Hièble.*

(I). Après (G) (*b*) on traite 5 centimètres cubes de vin collé par quelques gouttes d'eau de baryte en petit excès ; on porte à l'ébullition, on laisse

(*a*). La liqueur aqueuse provenant de l'évaporation de l'éther devient rose ou violacée, et teint la soie. La soie touchée par HCl concentrée se décolore (*fuchsine*). Elle passe au violet, au bleu foncé, enfin au vert (*safranine*). Elle passe au bleu indigo, puis au jaune feuille morte (*mauvaniline*). Elle se dé-

refroidir, on agite avec 10 centim. cubes d'éther acétique. On filtre l'éther, on l'évapore doucement.

colore difficilement par HCl, blanchit par l'action de l'eau et du zinc à 100° et se recolore à l'air (*chrysotoluidine*). La soie teinte en brun vire au rouge brun par HCl (*brun d'aniline*) . . *Fuchsine et colorants dérivés de la houille.*

(*b*). La liqueur d'évaporation de l'éther ne rougit pas, ou sa teinte légère ne se fixe pas sur soie après lavage. On passe à l'essai (K).

(K). Un nouvel échantillon de vin suspect est traité suivant (B) par le carbonate de sodium.

(*a*). Le mélange verdâtre, vert bleuâtre (quelquefois très légèrement violacé) tend à se décolorer quand on le chauffe. Par l'acétate d'alumine étendu, il reste violet vineux . . . . . *Vin naturel.*

(*a'*). Avec les caractères généraux ci-dessus, la liqueur vineuse prend par le borax une couleur vert foncé bleuâtre; par la réaction (E) on obtient une laque vert bouteille foncé. Le vin reste rose par l'acétate d'alumine. *Vin teinturier.*

(*b*). Le mélange gris jaunâtre, légèrement violacé le plus souvent, passe à une teinte rousse quand on le chauffe. Par quelques gouttes d'aluminate de potasse il reste rose. Par l'acétate d'alumine étendu il passe au violet bleuâtre. Par le borax, il prend une teinte grise avec pointe de lilas. . . . . *Myrtille.*

(L). Le mélange de vin et de carbonate de sodium provenant de l'essai (B) (*b*) est porté à l'ébullition.

(*a*). Il se colore en violet ou lilas violet . . . . . *Campêche.*

(*b*). Il tend à se décolorer en passant au jaune verdâtre, au vert sombre ou marron. On passe à l'essai (M).

(M). On traite le vin ayant répondu à l'essai (L) (*b*) par l'alun et le carbonate de sodium comme il est dit plus haut en (D); on filtre.

(*a*). La couleur du liquide est lilas. *Phytolacca.*

(*b*). La liqueur filtrée passe au vert bouteille ou au vert marron. On passe à l'essai (N).

(N). Du vin collé ayant répondu à l'essai (M) (*b*) on prend 2 centimètres cubes que l'on mêle avec 3 centimètres cubes d'une solution de borax saturée à 15°.

(*a*). La liqueur garde une teinte vineuse ou violacée. On passe à l'essai (O)

(*b*). La liqueur prend un ton gris bleuâtre, gris verdâtre, quelquefois avec une légère pointe de violet. On passe à l'essai (P).

(O). Un échantillon de vin ayant répondu à l'essai (N) (*a*) est traité par l'alun et le carbonate de sodium comme il est dit en (D).

(*a*). La laque alumineuse est bleu violacé . . . . . *Sureau, Hièble.*

(*b*). La laque alumineuse est verdâtre ou vert bleuâtre ; la liqueur filtrée est vert bouteille clair ; un essai par le bicarbonate de soude comme en (H) passe au jaunâtre sale. . . . . *Troène.*

(*c*). La laque alumineuse est vert cendré ou rosé ; la liqueur qui passe est vert bouteille avec pointe de marron ou de rose. Par le bicarbonate de sodium, comme il est dit plus haut, l'essai devient gris foncé à chaud. . . *Myrtille.*

(P). Un échantillon de vin collé ayant répondu à l'essai (M) (*b*) est traité par l'ammoniaque et l'éther comme il est dit en (I).

(*a*). L'éther étant évaporé, la liqueur qui reste devient rose par l'acide acétique. . . . . *Fuchsine.*

(*b*). La liqueur ne rosit pas par l'acide acétique. On passe à l'essai (R).

(R). Le vin ayant répondu à l'essai (P) (*b*) est traité par son volume d'une solution d'acétate d'alumine marquant 2° au pèse-acide de Baumé.

(*a*). La teinte du mélange reste vineuse (*Myrtille, vin naturel*). On différencie comme il est dit en (K).

(*b*). La teinte du mélange devient violacée, bleuâtre. On passe à l'essai (S).

(S). Le vin ayant répondu à l'essai (R) (*b*) est traité par l'alun et le carbonate de sodium

(*a*). Laque vert clair, légèrement bleutée et rosée, liqueur filtrée vert bouteille clair avec pointe de marron. Par le borax employé comme il est dit en (N) on obtient une coloration vineuse. Par l'addition de son volume d'ammoniaque (10 p. 100 parties d'eau) on obtient une coloration gris jaunâtre.

Myrtille.

comme il est dit en (D) ; au bout de quelques minutes on jette sur un filtre.	(*b*). Laque verte légèrement bleuâtre, sans rose. Liqueur filtrée vert bouteille sans marron. Par le borax, employé comme ci-dessus, liqueur gris-bleu verdâtre. Par addition d'ammoniaque, comme il vient d'être dit, coloration vert bouteille sombre. . . . *Mauve noire.*

On remarque que quelques substances sont plusieurs fois inscrites dans ce tableau. Il peut arriver, en effet, ou bien que la couleur frauduleuse n'existe dans le vin qu'en très faible proportion, ou bien que, la nature de cépage variant, les réactions de la substance étrangère varient légèrement aussi ou soient difficiles à observer. Dans ces cas, les substances restées douteuses reparaissent dans divers points du tableau précédent, où de nouvelles réactions permettent dès lors de les différencier sûrement.

RECHERCHES DES PRINCIPALES MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA HOUILLE

Méthode de M. Otto de Witt.

Essais préliminaires. — 1° On doit s'assurer tout d'abord si la matière colorante est mélangée de deux couleurs différentes, ou si c'est une matière homogène.

A cet effet, on en laisse tomber une pincée sur du papier ; puis, à l'aide d'un pulvérisateur, on asperge le dessous du papier avec de l'alcool.

Les substances se dissolvent et colorent le papier. S'il y a mélange mécanique de divers pigments, on apercevra des traînées diversement colorées. Elles seront de même couleur dans le cas d'un produit unique. Cet essai permet de se rendre compte approximativement de la proportion des composants ; chose intéressante, d'ailleurs, car on distinguera entre les véritables mélanges de couleurs, et

les couleurs seulement *ramenées au type*, à l'aide d'une faible addition de couleur étrangère.

2° Dans la classe des composés azoïques, les mélanges sont constitués généralement par des produits dont les nuances sont tellement voisines qu'il n'est pas possible de les différencier par le moyen ci-dessus. On met alors à profit la propriété qu'offrent tous les composés azoïques de se dissoudre dans l'acide sulfurique avec des teintes diverses. On répand avec précaution, à l'aide d'une petite spatule de platine, un peu de matière colorante à la surface d'acide sulfurique pur, bien incolore. On observe si tous les grains se dissolvent avec la même couleur dans l'acide.

3° On doit encore examiner si l'on a affaire à un mélange de pigments précipités ensemble d'une liqueur-mère. Dans ce cas, il y a souvent un pigment ayant plus d'affinité que l'autre pour une fibre textile donnée. D'où par le fait, notable inconvénient dans la pratique.

On fait dissoudre, pour s'en rendre compte, un peu de matière colorante dans un gros tube d'essai, et l'on épuise le bain ainsi formé, à l'aide de petites touffes de laine retenues par un fil de platine terminé en crochet. Ces touffes de laine y sont plongées successivement de manière à épuiser le bain.

Dans le cas d'une couleur homogène, on n'a qu'une dégradation de teinte : mais au cas d'un mélange de couleurs, on obtient une teinte différente pour la laine et pour le bain, au fur et à mesure de l'épuisement.

4° Il faut doser la cendre sur 5 grammes de matière, et y rechercher le chlore et l'acide sulfurique; on en déduit approximativement la matière inerte ajoutée pour *charger* la couleur. La plupart du temps, on charge avec du sel marin (chlorure de sodium), avec le sulfate de soude avec le sulfate de magnésie. Quelquefois, on se sert de sucre ou de dextrine. Dans ces cas, la cendre n'indique

rien ; mais en écrasant la couleur sous le pilon d'un mortier de porcelaine, les grains de sucre apparaissent blancs. La saveur permet aussi de le reconnaître. La dextrine peut être isolée par un lavage à l'alcool fort, dans lequel elle est insoluble.

MARCHE MÉTHODIQUE

I. — Matières colorantes rouges.

I. La matière colorante est insoluble dans l'eau froide ou chaude, ou du moins très peu soluble, mais elle se dissout bien dans l'alcool.

1° La solution alcoolique est rouge saumon, sans fluorescence.

La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-violet. *Carminaphte.*

2° La solution alcoolique est rouge bleuté avec fluorescence rouge-orangé marquée.

Au spectroscope, la liqueur montre une large bande d'absorption qui éteint toute la partie jaune et la partie verte du spectre. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est gris verdâtre. En étendant avec de l'eau, elle se colore d'abord en rouge, puis abandonne un précipité rouge-violet. *Rouge de magdala, rose de naphtaline.*

3° Insoluble dans l'eau froide, le produit se dissout assez bien dans l'eau chaude.

La solution alcoolique se comporte tout à fait comme celle du rouge de magdala. Toutefois la bande d'absorption est située un peu plus vers la droite du spectre, et il y a un peu plus de jaune apparent. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est incolore ; lorsque l'on étend d'eau, chaque goutte de ce liquide provoque une coloration rouge intense qui s'évanouit de nouveau par l'agitation. Lorsque la dilution est suffisante, la liqueur

tout entière apparaît colorée en rouge fuchsine intense. Cette réaction est caractéristique. *Rouge de quinoléine.*

4° La solution alcoolique offre une fluorescence plus verdâtre que les précédentes;

La dissolutien dans l'acide sulfurique concentré est jaune citron ou orangée, et ne présente, quand on la dilue, aucun phénomène de coloration particulière.

Les différents essais à l'alcool se distinguent par les nuances qu'ils fournissent à la teinture. *Eosines à l'alcool.*

5° La solution alcoolique est rouge bleu sombre. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est verte, et vire au rouge bleuté par la dilution. *Rhodindine.*

II. La matière colorante est déjà plus ou moins soluble dans l'eau froide. Elle l'est à un haut degré dans l'eau bouillante.

A) LA SOLUTION AQUEUSE EST PRÉCIPITÉE PAR LA SOUDE CAUSTIQUE

Matières colorantes basiques.

1° La solution aqueuse est rouge bleuté et vire au jaune brunâtre sous l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. L'addition d'acétate de soude à ces liqueurs brunes ramène la teinte initiale. Un bain, étendu de couleur, traité par l'ammoniaque, ne conserve qu'une teinte rouge très pâle ; un échantillon de laine s'y teint, à l'ébullition, en rouge intense. La poudre de zinc décolore la dissolution d'une manière durable. Le produit solide est en cristaux bien nets, vert mordoré, ou en poudre verte à éclat métallique. *Fuchsine.*

2° Solution aqueuse rouge bleuté. L'ammoniaque précipite des flocons orangés que l'éther dissout en rouge avec fluorescence jaune. Dissolution verte dans l'acide sulfurique concentré, redevenant rouge par la dilution,

en passant par tous les tons intermédiaires du bleu et du violet. *Rouge de toluène.*

Nota. — Le rouge commercial est en général très impur, et les colorations indiquées apparaissent plus ou moins assombries.

B) LA SOLUTION AQUEUSE N'EST PAS PRÉCIPITÉE PAR LA SOUDE CAUSTIQUE

Matières colorantes acides ou matières colorantes basiques de la classe des safranines.

1° L'addition de soude caustique fait virer la couleur de la solution aqueuse au bleu intense. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré jaune brunâtre, devenant plus rouge par la dilution. *Gallèine.*

L'addition d'alcool à la solution aqueuse fait apparaître une fluorescence jaune grise très nette. L'addition d'un acide ne provoque pas de précipité. La liqueur décolorée par la poudre de zinc reprend à l'air sa coloration initiale.

Dissolution sulfurique verte, devenant bleue, puis rouge, par addition d'eau. *Safranine, safranisol.*

Nota. — Les deux composés se distinguent par les nuances qu'ils fournissent à la teinture.

3° La solution aqueuse est d'un rouge pur, avec fluorescence jaune vert d'autant plus marquée que la dissolution est plus grande. Les acides précipitent des flocons orangés solubles dans l'éther ; la liqueur éthérée est d'un jaune pur sans fluorescence. Solution sulfurique jaune pur. *Eosine.*

4° Solution aqueuse plus bleutée que la précédente, sans fluorescence.

Précipité jaune paille par les acides ; soluble dans l'éther avec la même nuance. Avec l'acide sulfurique concentré, coloration jaune d'or. La poudre de zinc décolore la solution aqueuse additionnée d'ammoniaque ; la liqueur

décolorée, absorbée par du papier à filtrer, se colore aussitôt par l'air en rouge bleuté intense. (Différence avec l'éosine.) *Écarlate d'éosine.*

5° Solution aqueuse rouge bleuté sans fluorescence; précipité par les acides, orangé jaune ; soluble avec la même nuance dans l'éther. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré, jaune orangé. La poudre de zinc décolore la solution ammoniacale ; l'exposition ne ramène pas, ou très peu, la nuance primitive. *Phloxine. Rose bengale.*

Nota. — On différencie les deux produits par les nuances qu'ils fournissent à la teinture.

6° La solution aqueuse concentrée et chaude se prend, par le refroidissement, en une gelée. L'addition d'un acide y détermine un précipité brun floconneux. Chauffée avec de l'ammoniaque et de la poudre de zinc, la liqueur devient jaune pur, et plus tard incolore. L'acide sulfurique concentré dissout le produit avec une coloration vert-pré. La dilution fait virer la couleur au bleu, puis détermine un précipité d'un beau brun. *Écarlate de Biebrich.*

7° Le chlorure de baryum détermine dans la solution aqueuse la formation d'un précipité floconneux rouge, qui devient subitement cristallin et violet noir foncé à l'ébullition. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est bleu indigo ; diluée, elle passe au violet, puis au rouge. *Ecarlate de crocéine 3 B.*

8° La plus petite addition d'acide fait virer la solution aqueuse au bleu pur. Le coton, plongé dans la liqueur aqueuse, additionnée ou non d'un peu de savon, se teint en rouge résistant au lavage. La solution sulfurique concentrée est bleu ardoisée ; elle ne change pas de couleur par addition d'eau. *Rouge Congo.*

9° La solution aqueuse se prend par le refroidissement, et dépose les cristaux à éclat bronzé. La dissolution dans

l'acide sulfurique concentré est violette ; lorsqu'on étend d'eau, précipité brun. *Ponceau de xylidine.*

10° La solution aqueuse, concentrée, traitée par le sulfate de magnésie sépare, par le refroidissemnt, le sel de magnésie de la matière colorante en longues aiguilles soyeuses. Dissolution violette dans l'acide sulfurique concentré. Teint la laine en beau rouge écarlate. *Ecarlate de crocéine 7 B.*

11° L'addition de chlorure de calcium ou de chlorure de baryum à la solution aqueuse provoque la précipitation de flocons amorphes. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est d'un rouge rosé ou rouge carmin pur ; par la dilution, précipité brun rouge. *Ponceau R. 2 R, 3 R. Rouge d'anisol, crocéine.*

Ces matières colorantes, toutes dérivées des acides β naphtol-disulfonique, se distinguent par les nuances qu'elles fournissent à la teinture.

12° Teinture sur laine, rouge fuchsine. Le chlorure de calcium précipite la dissolution aqueuse en flocons rouges cristallins. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est violet bleuté ; elle rougit par la dilution. *Azorubine acide.*

13° Solution aqueuse brun rouge foncé ; même nuance en teinture sur laine. Dissolution dans l'acide sulfurique concentré, bleue ; par la dilution, précipité brun jaunâtre. La solution aqueuse, concentrée et bouillante, additionnée de quelques gouttes de lessive de soude concentrée, abandonne le sel de sodium de la matière colorante sous l'apparence de stries brunes, miroitantes. *Rouge solide* (*Roccelline*).

14° Solution aqueuse rouge Bordeaux. Précipités amorphes floconneux par le chlorure de calcium ou le chlorure de baryum. Solution sulfurique bleu indigo. *Rouge de Bordeaux, B.*

15° Solution aqueuse d'un beau rouge bleuté. Liqueur

entièrement décolorée par la soude caustique ; l'acide acétique ramène la nuance primitive. *Fuchsine acide.*

II. Matières colorantes jaunes et orangées.

I. La matière colorante est insoluble dans l'eau froide, insoluble également, ou très peu soluble, dans l'eau chaude ; mais elle se dissout dans l'alcool.

1° La solution alcoolique est jaune citron ; elle est peu modifiée par les acides et les alcalis qui en foncent légèrement la nuance. *Quinophtalone.*

2° La solution alcoolique est jaune d'or. Les acides ne la modifient pas. Les alcalis et l'acide borique la font passer au rouge brun foncé. *Curcuma.*

3° Solution jaune d'or virant au rouge par l'acide chlorhydrique. Dans cette solution alcoolo-chlorhydrique, le nitrite d'amyle ne provoque ni changement de coloration, ni dégagement d'azote à l'ébullition. *Diméthyl-amido-azobenzol.*

4° Se comporte comme le précédent, sauf que le nitrite d'amyle modifie la couleur et détermine un faible dégagement d'azote. *Amido-azobenzol.*

II. La matière colorante se dissout dans l'eau, notamment très bien à l'ébullition. L'acide sulfurique la dissout sans se colorer d'une manière très marquée.

A) LA SOUDE CAUSTIQUE NE PRODUIT PAS DE PRÉCIPITÉ

Matières colorantes acides.

1° Solution aqueuse vert-jaune. Son goût est très amer. Les alcalis la colorent en jaune foncé ; les acides ne la modifient pas. *Acide picrique.*

2° Solution aqueuse jaune d'or ; les acides y provoquent un précipité blanchâtre. *Jaune de Martius.*

3° Solution jaune d'or. Pas de précipité par les acides. Le chlorure de potassium y détermine une cristallisation en fines aiguilles. *Jaune de naphtol acide.*

4° Solution brun jaune à splendide fluorescence verte, s'évanouissant par addition d'un acide qui précipite des flocons jaunes. *Fluorescine (uranine). Benzilfluorescéine (chrysoline).*

Pour distinguer ces deux espèces, il faut un examen approfondi des acides colorants précipités.

5° Solution jaune d'or ne précipitant pas par les acides. Elle ne se décolore ni sous l'action de la poudre de zinc et de l'ammoniaque, ni sous celle, plus énergique, de l'étain et de l'acide chlorhydrique. *Jaune de quinoléine.*

B) LA SOUDE CAUSTIQUE PROVOQUE UN PRÉCIPITÉ

Matières colorantes basiques.

1° Précipité, par les alcalis, jaune floconneux, se dissolvant dans l'éther en jaune pur, avec magnifique dichroïsme vert. *Phosphine.*

2° Précipité blanc de lait par les alcalis. Se dissout dans l'éther sans communiquer de coloration, mais avec une fluorescence vert-bleu. *Flavaniline.*

3° Précipité blanc de lait par les alcalis. Se dissout dans l'éther sans coloration ni dichroïsme. La solution aqueuse jaune de la matière colorante, bouillie avec de l'acide chlorhydrique, pâlit peu à peu et finit par se décolorer. *Auramine.*

III. La matière colorante est soluble dans l'eau. La solution sulfurique est intensivement colorée.

A) LA SOUDE CAUSTIQUE DÉTERMINE UN PRÉCIPITÉ

Couleurs azoïques.

1° La matière colorante teint la laine en jaune ; la solution aqueuse chaude se prend, par le refroidissement,

en une gelée rouge de sang. La dissolution sulfurique est brun jaunâtre. *Chrysoïdine.*

2° La teinture sur laine est brun orangé. La solution aqueuse ne se prend pas en gelée par le refroidissement. Solution sulfurique brune. *Vésuvine.*

B) LA SOUDE CAUSTIQUE NE PRÉCIPITE PAS

1° Solution sulfurique jaune, devenant rouge saumon par addition d'eau, solution aqueuse jaune. *Jaune solide.*

2° Solution sulfurique jaune devenant rouge carmin par la dilution. Solution aqueuse jaune déposant par refroidissement des paillettes à éclat doré. Les acides étendus font naître dans la solution un précipité rouge violacé miroitant. *Orangé de méthyle. Orangé d'éthyle* (n° 3).

3° Solution sulfurique violette, devenant plus rouge par la dilution, avec formation concomitante d'un précipité gris d'acier.

Dissolution dans l'eau, jaune, cristallisant par le refroidissement. Précipité presque insoluble par le chlorure de calcium ou le chlorure de baryum. *Tropéoline oo.*

4° Solution sulfurique bleu-vert, devenant violette par la dilution, avec précipité bleu, à reflets d'acier. Solution aqueuse jaune, cristallisant par le refroidissement. Le chlorure de baryum précipite un sel jaune qui cristallise dans beaucoup d'eau, en feuillets scintillants. *Jaune N.* (Poirrier).

5° Solution sulfurique vert-jaune passant au violet, avec précipité gris, par la dilution. Solution aqueuse jaune cristallisant à froid. Par le chlorure de calcium, précipité orangé, devenant rouge cristallin à l'ébullition. *Lutéoline.*

6° Solution sulfurique rouge carmin, virant au jaune par la dilution. Solution aqueuse jaune souvent trouble, devenant rouge foncé, quelquefois violette, par addition de soude alcoolique. *Citronine.*

7° Solution sulfurique orangé foncé, ne se modifiant pas par la dilution. Solution aqueuse orangée ; par addition de chlorure de calcium, magnifique cristallisation du sel de calcium en feuillets. *Orangé G.*

8° Solution sulfurique orangé brun, sans modification par la dilution. Solution aqueuse jaune ; l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique détermine une cristallisation en feuillets jaunes ; en forçant la dose d'acide chlorhydrique, séparation de l'acide libre en aiguilles grises. *Tropéoline o.*

9° Solution sulfurique, rouge carmin, devenant orangée par la dilution. Solution aqueuse rouge-orangé ; le chlorure de calcium précipite un beau sel de calcium rouge, qui cristallise en aiguilles dans beaucoup d'eau bouillante. *Orangé II.*

10° Solution sulfurique violette devenant orangée par la dilution. Dissolution rouge-orangé dans l'eau ; elle devient rouge carmin par l'addition de soude caustique. *Tropéoline ooo.*

III. Matières colorantes vertes.

1° Peu soluble dans l'eau avec une couleur brun olive. Une addition d'alcali favorise beaucoup la dissolution en vert-pré foncé. L'acide sulfurique dissout la matière colorante et engendre une belle couleur brune. *Cœruléine.*

2° Bien soluble dans l'eau en vert franc. Les alcalis déterminent un précipité rosé ou gris. Les acides forts colorent la solution en jaune. *Vert Victoria. Vert brillant.*

Ces deux matières se distinguent par les nuances qu'elles fournissent à la teinture.

3° Très soluble dans l'eau avec une couleur bleu-vert. Les acides colorent la liqueur en jaune ; les alcalis la décolorent sans occasionner le moindre précipité. Un échantillon de laine, teint avec la matière colorante, vire au vio-

let quand on l'expose à une température supérieure à 100°. *Vert de méthyle. Vert à l'iode.*

4° Bien soluble dans l'eau avec une coloration verte relativement faible. L'addition ménagée d'un acide fonce d'abord la liqueur ; une plus grande quantité d'acide la fait virer au jaune. Les alcalis la décolorent totalement. La soie et la laine soufrée ne se teignent que sur bain acide (le vert méthyle se teint sur bain neutre). Les échantillons teints avec cette matière colorante supportent sans altération une température de 150° maintenue pendant quelques instants. *Vert à l'essence d'amandes amères, sulfoconjugué.*

IV. Matières colorantes bleues.

1° Le produit est tout à fait insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'alcool avec des nuances variant du bleu-violet au bleu pur. L'acide chlorhydrique ajouté à la liqueur alcoolique n'en modifie pas la nuance, mais détermine la précipitation de petits cristaux microscopiques verts. Les alcalis font virer la liqueur au rouge brun. L'acide sulfurique concentré dissout la matière colorante en rouge brunâtre, clair. *Bleus de rosaniline. Bleus de diphénylamine. A distinguer par les nuances fournies à la teinture notamment en examinant les échantillons teints à la lumière artificielle.*

2° La matière colorante est insoluble dans l'eau. La solution alcoolique se colore en rouge sous l'action de l'acide chlorhydrique ; les alcalis n'en modifient pas la coloration. *Indophénol.*

3° Matière colorante facilement soluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique la précipite en vert, les alcalis en violet-rouge. La poudre de zinc décolore la liqueur, qui reprend sa teinte à l'air. La matière colorante contient du zinc. *Bleu de méthylène.*

4° Produit moyennement soluble dans l'eau. Coloration jaune brunâtre par les acides, et précipité rouge brun par les alcalis. *Bleu Victoria.*

5° Le produit est bien soluble dans l'eau ; les alcalis décolorent presque totalement la liqueur. La laine extrait la matière colorante du bain alcalin, et, traitée par un bain acidulé, elle apparaît intensivement colorée en bleu. *Bleus alcalins R à 6 B.*

Les différents degrés de phénylation s'estiment par la nuance obtenue.

6° Le produit est bien soluble dans l'eau ; la laine ne se teint que sur bain acide. La solution aqueuse n'est pas précipitée par les alcalis. La poudre de zinc la décolore d'une façon durable. *Bleus coton R à 6 B.*

7° Produit bien soluble dans l'eau, ne teignant que sur bain acide. La poudre de zinc et l'ammoniaque engendrent une cuve, c'est-à-dire une liqueur incolore, dont la nuance primitive reparaît par suite de l'action de l'air. L'acide azotique dilué provoque, à l'ébullition, une décoloration définitive. *Carmin d'indigo.*

8° Produit insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. La liqueur alcoolique est colorée par les alcalis, en nuances variant du brun rouge au violet. L'acide sulfurique concentré dissout le produit avec une couleur bleue. *Indulines B à 6 R.*

Les indulines sont d'autant plus solubles dans les dissolvants que leurs nuances sont plus rougeâtres.

9° Produit soluble dans l'eau ; les acides précipitent la liqueur aqueuse en bleu ; les alcalis la colorent en nuances variant du rouge au violet. La poudre de zinc et l'ammoniaque forment une cuve. L'acide nitrique dilué, même à l'ébullition, ne décolore pas la liqueur. *Indulines solubles. A différencier les nuances fournies à la teinture.*

10° Le produit commercial est en pâte grise. La soude caustique, en présence de l'air, détermine aussitôt la

coloration bleue, augmentant peu à peu d'intensité. *Leukindophénol.*

11° Même forme commerciale que le précédent. Le produit dissous dans la soude caustique ne se colore pas immédiatement ; ce n'est que par addition de sucre réducteur et chauffage de la liqueur qu'il se produit un précipité bleu d'indigotine cristallisée. *Acide orthonitrophényle propiolique.*

V. Matières colorantes violettes.

1° Le produit est difficilement soluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool. L'eau sulfurique le dissout en brun cannelle. *Violet impérial.*

2° Produit bien soluble dans l'eau. Les acides colorent la liqueur d'abord en bleu, puis en vert, enfin en jaune ; les alcalis la précipitent. *Violet Hoffmann. Violet de méthyle R à 6 B. A distinguer par leur nuance.*

3° Produit peu soluble dans l'eau ; les alcalis provoquent un précipité violet. L'acide sulfurique dissout la matière colorante en gris ; en diluant cette liqueur, elle passe successivement au gris vert, au bleu de ciel, bleu violet, puis violet. *Mauvéine.*

4° Produit soluble dans l'eau. Les acides précipitent en bleu pur, les alcalis en rouge violet. La poudre de zinc réduit nettement, et forme une cuve, aussi bien en liqueur ammoniacale qu'en liqueur acide. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est vert émeraude, passant au bleu de ciel par la dilution. *Violet de Lauth.*

5° Le produit ne se dissout que dans l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique colore la liqueur en rouge carmin pur. L'acide sulfurique dissout la matière colorante en bleu, virant au rouge par la dilution. *Gallocyanine.*

6° Produit soluble dans l'eau, en rouge violacé. L'addition d'alcool détermine une fluorescence rouge carminé.

L'acide sulfurique concentré dissout la matière colorante en vert émeraude, passant du bleu au violet par la dilution. *Améthyste. Fuchsia.*

III

ANALYSE DES BIÈRES

Corps à doser :

Densité.	Glycérine.
Alcool.	Acide carbonique.
Extrait.	Acides volatils et fixes.
Glucose.	Cendres.
Dextrine.	Acide phosphorique.
Matières albuminoïdes.	Falsifications.

Réactifs :

Sous-acétate de plomb.	Solution alcaline décinormale.
Liqueur de Fehling.	
Éther de pétrole.	Ammoniaque.
Baryte.	Acide nitrique.
Éther et alcool.	Chlorure de magnésium.

Densité. — On commence par priver la bière de la presque totalité de son acide carbonique. Pour cela on en place 300 centimètres cubes dans un flacon de un litre fermé par un bouchon et on agite vivement en enlevant fréquemment le bouchon ; on prend alors la densité à l'aide d'un densimètre ordinaire.

Dosage de l'alcool. — Pour doser l'alcool dans la bière, nous opérons de la façon suivante. Dans un ballon de un demi-litre nous versons deux éprouvettes de l'alambic de Salleron (Voir *Analyse des vins*), puis nous agitons comme précédemment pour chasser la plus grande partie

l'acide carbonique et éviter la mousse pendant la dis-
ation. Cela fait, au moyen d'un petit tube de caoutchouc
ıs ajustons, sur le réfrigérent de Salleron, un tube à
gagement relié au ballon et nous distillons à la manière
linaire en recueillant une éprouvette dans laquelle nous
ngeons ensuite l'alcoomètre et le thermomètre. Nous
isons par 2 le chiffre trouvé à la table de correction
Gay-Lussac.

Lorsque les bières sont très acides comme les bières
ges par exemple, il convient, avant de faire la distilla-
n de les saturer par de l'eau de chaux.

Dosage de l'extrait. — On dose l'extrait comme pour
vin en opérant sur 20 centimètres cubes de bière qu'on
ıpore au bain-marie dans une capsule à fond plat taré
qu'à poids constant.

On multiplie le résultat obtenu par 50.

On peut obtenir d'une façon approximative la quantité
xtrait de la bière par le calcul suivant : on retranche
la densité de l'eau, soit 1000, la densité de l'alcool
ueux de même degré alcoolique que la bière examinée
on ajoute à ce chiffre la densité de la bière; la somme
ane la densité de la bière privée d'alcool. Comme elle
contient guère que de la dextrine et du glucose, on
ıt obtenir avec la table suivante, calculée à cet effet
approximation suffisante de la teneur en extrait sec.

ait °/₀	Densité	Extrait °/₀	Densité
2	1,0080	10	1,0404
3	1,0120	11	1,0446
4	1,0160	12	1,0488
5	1,0200	13	1,0530
6	1,0240	14	1,0578
7	1,0281	15	1,0614
8	1,0322	16	1,0657
9	1,0363	17	1,0700

Dosage du glucose. — On mesure 50 centimètres cubes de bière et on les traite par 5 centimètres cubes de sous-acétate de plomb à 10° Baumé.

On filtre et on dose le glucose dans la liqueur filtrée, au moyen de la liqueur de Fehling, soit par décoloration, soit par la méthode de M. Aimé Girard. (Voir *Analyse des sucres*.)

Dosage de la dextrine. — On mesure 50 centimètres cubes de bière et on les évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on y ajoute alors 10 centimètres cubes d'eau et on verse le liquide obtenu dans 100 centimètres cubes d'alcool à 90°, on lave le vase avec de l'alcool au même degré.

On obtient ainsi un précipité qu'on filtre, pendant qu'il est floconneux, sur un filtre taré. On le dessèche et on pèse à nouveau. On a par différence le poids P du précipité qui est formé de la dextrine, des sels minéraux et des matières albuminoïdes.

Sur un poids connu, $\left(\frac{P}{3}\right)$ de ce précipité, on opérera par calcination le dosage des matières minérales. Soit a leur poids.

Sur un autre poids connu de même précipité, $\frac{P}{3}$, on dose l'azote et on multiplie le chiffre trouvé par 6,25 pour avoir les matières albuminoïdes. Soit b leur poids.

La différence

$$P - \left(\frac{a \times P}{\frac{P}{3}} + \frac{b \times P}{\frac{P}{3}}\right)$$

indiquera la quantité de dextrine contenue dans 50 centimètres cubes de bière : on multiplie par 2 pour ramener à 100.

Dosage des matières albuminoïdes. — Le dosage des

matières albuminoïdes s'effectue avec une partie du précipité précédent par la méthode de Kjeldahl. On multiplie la quantité d'azote trouvé par 6,25.

Le calcul $\frac{b \times P}{\frac{P}{3}}$ donne la quantité de matières albuminoïdes contenues dans 50 centimètres cubes de bière. On multiplie par 2 pour ramener à 100.

Dosage de la glycérine. — On commence d'abord par préparer de l'éther de pétrole en agitant des pétroles légers avec de l'huile d'olive. Cette huile dissout l'éther. On décante la couche huileuse et on distille au bain-marie en recueillant les portions qui passent jusqu'à 60°.

Pour doser la glycérine, on évapore à sec, dans le vide 300 centimètres cubes de bière et on traite le résidu par l'éther de pétrole qui dissout les résines et les matières grasses. On ajoute à la partie non dissoute de l'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline, puis on évapore de nouveau dans le vide.

On malaxe le résidu sec avec un mélange de 200 centimètres cubes d'éther anhydre et 200 centimètres cubes d'alcool; on recommence plusieurs fois ce malaxage, et on réunit les liquides éthéro-alcooliques qui contiennent en dissolution la glycérine. On les évapore d'abord spontanément dans une petite capsule à fond plat, tarée à l'avance; on termine la dessiccation du résidu dans le vide, sur l'acide phosphorique, pendant vingt-quatre heures. On pèse et on a la quantité de glycérine par différence. Soit p ce poids.

Le calcul $\frac{p \times 100}{300}$ indique la quantité de glycérine p. 100.

Dosage de l'acide carbonique. — On dose l'acide carbonique par perte de poids. Pour cela on mesure 250 centimètres cubes de bière dans un ballon qu'on

relie à un tube en U contenant du chlorure de calcium. On prend avant l'opération le poids du ballon et du tube en U. On chauffe alors le ballon à 70-80° pour chasser l'acide carbonique; le gaz perd, sur le chlorure de calcium, l'eau et l'alcool qu'il peut avoir entraîné. Après l'opération, on prend le poids du ballon et du tube en U. On a par différence le poids de l'acide carbonique.

On peut également mesurer le volume de l'acide carbonique dégagé en faisant bouillir un volume connu de bière et recueillant les gaz dégagés dans une éprouvette graduée sur la cuve à mercure. On s'arrête lorsqu'on voit quelques gouttes d'eau condensée à la surface du mercure dans l'éprouvette.

On amène alors le niveau du mercure dans l'éprouvette au niveau du mercure dans la cuve et on lit le volume, soit V; on fait ensuite passer dans l'éprouvette un morceau de potasse solide pour absorber le gaz carbonique; après quelques instants de contact, on recommence la lecture en prenant les mêmes précautions; soit v.

La différence $V - v$ indiquera le volume de l'acide carbonique dégagé. On rapportera à 100.

Dosage des acides volatils et fixes. — L'acidité des bières est due à l'acide acétique, c'est l'acide volatil, et à l'acide lactique, c'est l'acide fixe. On exprime séparément, en acide sulfurique, le dosage de ces deux acides.

Pour cela, on commence d'abord par faire bouillir dans un ballon, au réfrigérant ascendant, 100 centimètres cubes de bière pour chasser l'acide carbonique. Le résidu du ballon est alors versé dans un vase à précipité et on dose l'acidité totale avec une solution décime de potasse ou de soude caustique, en prenant la phtaléine du phénol comme indicateur.

D'autre part, on prélève 100 centimètres cubes de bière et on les évapore, au bain-marie, à consistance sirupeuse.

On reprend par l'eau et on recommence la même opération, de façon à être certain de la volatilisation complète de l'acide acétique. On reprend le résidu, on l'étend d'eau et on dose l'acidité, correspondant à l'acide lactique, avec la solution alcaline décinormale et la phtaléine du phénol.

Par différence entre l'acidité totale et cette dernière, on a l'acidité correspondant à l'acide acétique.

Le rapport des acides fixes aux acides volatils est normalement de 30 à 1, sauf pour les bières belges.

Dosage des cendres. — On fait dans une capsule de platine tarée l'extrait sec de 200 centimètres cubes de bière et on calcine ce résidu au rouge sombre. On a le poids des cendres par différence ; on le rapporte à 100.

Dosage de l'acide phosphorique. — On reprend les cendres par l'acide chlorhydrique et on y dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, comme il est indiqué à l'*Analyse des cendres des végétaux*.

Nous terminons cette partie, avant d'aborder la recherche des falsifications, par le tableau de la composition de quelques bières, tableau emprunté à l'*Agenda du chimiste*.

COMPOSITION DE QUELQUES BIÈRES

Bières anglaises.

	Ale d'Écosse.	Porter de Londres.	Ale d'exportation.	Porter de Dublin.
Alcool (% de bière)	5,8	5,2	7,3	4,7
Extrait (% de bière)	10,5	6,4	5,9	6,0
Cendres (% de bière)	0,32	0,32	0,35	0,37
Silice (% des cendres)	5,2	10,0	9,9	15,9
Potasse (% des cendres)	23,5	20,9	19,4	19,5
Soude (% des cendres)	38,0	33,4	37,1	36,0
Chaux (% des cendres)	1,1	2,8	1,2	1,4
Magnésie (% des cendres)	1,2	0,3	0,5	0,7
P^2O^5 (% des cendres)	22,0	18,2	19,1	16,2
SO^3 (% des cendres)	2,7	6,5	5,9	4,1
Chlore (% des cendres)	6,1	7,7	6,5	5,5
Cendres, % de l'extrait	4,9	8,0	8,6	6,1

Bières bavaroises.

	Bockbier blanche (1).	Bière blanche.	Bockbier brasserie royale.	Bière d'été Brasserie Løwen.	Bière d'été.
Alcool	4,5	3,5	5,1	3,0	3,9
Extrait	4,6	4,8	7,85	6,0	5,0
Cendres	0,18	0,15	0,28	0,25	0,25
Matières albumineuses	0,39	0,55	0,85	»	0,45
Silice (pour 100 des cendres)	10,0	8,0	12,45	14,0	14,12
Potasse (pour 100 des cendres)	25,0	34,6	29,30	29,0	34,0
Soude (pour 100 des cendres)	20,0	4,2	1,95	0,1	0,5
Chaux (pour 100 des cendres)	2,6	3,0	2,35	6,0	3,0
Magnésie (pour 100 des cendres)	0,4	0,7	12,0	7,7	8,5
Fe^2O^3 (pour 100 des cendres)	0,4	0,5	1,0	0,8	0,2
NaCl (pour 100 des cendres)	6,5	5,0	4,65	6,0	6,0
P^2O^5 (pour 100 des cendres)	26,6	30,0	34,2	29,3	32,0
SO^3 (pour 100 des cendres)	6,0	5,2	1,3	5,0	2,8

(1) Froment, fermentation superficielle, brasserie royale.

Bières belges.

	Alcool.	Extrait.	Sucre.	Dextrine.	Cendres.
Lambick brass. Begquet, 1839.	7,7	5,65	1,06	2,50	0,35
— — — 1869.	6,20	2,07	0,32	0,73	»
— — — 1873.	5,94	3,30	0,48	1,74	0,31
— brass. Bock frères, 1871.	6,38	4,47	0,66	1,86	0,40
Faro brasserie Begquet	4,32	5,15	0,71	2,90	0,29
Bière d'orge de Thilrode. . . .	4,99	2,90	0,48	2,05	»

Bières diverses.

Schwechat, 3 mois.	3,6	6,0	0,96	3,40	0,21
Gruber Bock ale, Strasbourg. .	6,2	6,5	1,5	4,06	0,228
Matt Espérance, — . .	5	7,59	1,16	4,72	0,232
Brasserie Perle, — . .	5,8	9,84	2,39	3,64	0,293
Fantonville, conserve	6	6,0			0,32
Pilsen, 6 mois.	3,7	4,8	0,67	2,70	0,20

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS DE LA BIÈRE

Addition de glucose. — Le dosage des cendres et lui de l'acide phosphorique donneront des indications r l'addition des succédanés du malt. Le glucose commercial renferme toujours des sels alcalins, chlorure ou lfate de soude ou de magnésie : on retrouvera un excès table de ces sels dans les cendres dont la proportion ra augmentée. Les sirops de glucose contiennent habiellement 5 grammes de matières minérales par kiloamme.

Pour rechercher l'addition de glucose, on évapore o centimètres cubes de bière dans le vide ; on précipite dextrine par l'alcool absolu et on la dose : elle doit re en excès par rapport au glucose. Si c'est l'inverse ıi se produit, on peut conclure à l'addition de glucose. Dans antité d'alcool en poids sera supé-

rieure à celle de l'extrait ; et on trouvera dans les cendres une proportion notable de sels de chaux, de sodium et de magnésium.

Addition d'acide salicylique. — On traite la bière par quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on agite avec de l'éther lavé ou de l'alcool amylique. On décante la couche éthérée et on l'évapore. S'il y a de l'acide salicylique, quelques gouttes de perchlorure de fer très étendu donneront naissance à une belle coloration violette.

Recherche de l'acide sulfureux. — On emploie généralement comme agent de conservation le bisulfite de chaux de densité 1,07, à la dose de 1 litre pour 10 hectolitres de bière.

Pour le rechercher, on prélève 50 centimètres cubes de bière, on y ajoute 5 grammes d'acide sulfurique pur, et on fait passer un courant d'acide carbonique en chauffant vers 50°. On fait passer le gaz dans un tube contenant de l'eau bromée avec un peu de chlorure de baryum. S'il se forme un précipité de sulfate de baryte, on peut conclure à la présence du bisulfite de chaux.

Examen des cendres. — On ne devra pas trouver dans les cendres une proportion trop forte de carbonates. On ajoute quelquefois des carbonates alcalins pour diminuer l'acidité des bières.

On devra rechercher dans les cendres le zinc, le cuivre, le plomb, qui pourront y avoir été entraînés accidentellement par le séjour dans les récipients et le passage à travers les robinets. On opérera sur les cendres de 250 centimètres cubes par les méthodes de l'analyse qualitative.

On recherchera aussi l'alumine : l'alun s'emploie quel-

quefois à la dose de 40 à 50 grammes par 10 hectolitres pour clarifier les bières.

Glycérine. — On ajoute aussi quelquefois 5 à 7 grammes de glycérine par litre de bière pour remonter la saveur. Cette fraude sera donc facilement découverte, car cette addition se fait toujours à dose élevée.

RECHERCHE DES SUCCÉDANÉS DU HOUBLON

Le principe amer du houblon est précipité par le sous-acétate de plomb; si le liquide filtré, et débarrassé de l'excès de plomb par le sulfate de soude, est encore amer, on peut présumer d'une addition de matières étrangères au houblon.

On emploie généralement les matières suivantes, comme succédanés :

Acide picrique.	Cubèbe.
Fiel de bœuf.	Noix vomique.
Aloès.	Buis.
Quassia amara.	Mousse d'Islande.
Salicine.	

Wittstein propose la méthode suivante, qui fournit assez généralement de bons résultats :

1° On évapore à douce chaleur 2 litres de bière, de façon à amener le produit à une consistance de sirop;

2° On introduit alors ce sirop dans un flacon de verre bouché à l'émeri, à large ouverture, avec cinq fois son volume d'alcool à 95°;

3° On laisse vingt-quatre heures en contact en agitant souvent entre temps;

4° On décante l'alcool, que l'on remplace par du nouveau, et on laisse encore vingt-quatre heures en contact, en agitant souvent;

5° On décante encore et l'on distille l'alcool au bain-marie, après filtration.

α. Une petite portion de l'extrait alcoolique est additionnée de 3 parties d'eau, et dans le liquide, au bain-marie, on met un bout de laine.

Après une heure, on le retire et on lave à l'eau ; on vérifie si la couleur jaune qu'il a prise est de l'acide picrique, par le sulfure d'ammonium qui doit faire virer au rouge.

β. Le reste de l'extrait est agité pendant assez longtemps avec 6 ou 7 parties de benzine pure. On décante celle-ci, on la remplace par une nouvelle portion, on réunit les deux liquides et l'on distille.

Il reste un vernis qu'on partage entre trois capsules de porcelaine. Dans la première, on verse quelques gouttes d'acide azotique d'une densité de 1,350. S'il y a une coloration rouge, on a affaire à de la brucine.

Dans la seconde capsule, on ajoute de l'acide sulfurique concentré. Une coloration violette indique la colocynthine.

Dans la troisième capsule, on ajoute un cristal de bichromate de potasse et un peu d'acide sulfurique. Une couleur pourpre indique la strychnine.

γ. Le sirop non dissous dans la benzine est chauffé au bain-marie pour expulser le carbure, et agité avec de l'alcool amylique pur. Si ce dernier se colore en jaune ou en rose vineux, et est amer, on laisse évaporer une petite quantité de la solution sur une plaque de verre, à la température ordinaire ; s'il y a des cristaux, on a affaire à de la picrotoxine ; si le résidu est résineux, coloré et sent le safran, c'est de l'aloès. Si l'on verse dans l'alcool de l'acide sulfurique, une coloration rouge vif indique la salicine.

δ. On pompe l'alcool excédant avec des bandelettes de papier filtre, et l'on agite le résidu avec de l'éther anhydre. Celui-ci enlève le houblon et l'absinthine. Dans

ce dernier cas, l'extrait sent le vermouth, et avec l'acide sulfurique, il donne une coloration rouge-jaune qui passe à l'indigo.

ε. Ce sirop est débarrassé d'éther par distillation, puis goûté. S'il est amer, on le filtre et l'on ajoute une solution ammoniacale de nitrate d'argent.

S'il n'y a pas de réduction, l'amertume est due au quassia ; si l'on constate une réduction, on évapore une partie de la dissolution dans une capsule de porcelaine et l'on ajoute de l'acide sulfurique. Une coloration jaune-brun, passant peu à peu au violet, indique le principe amer du menyanthe. Si, à froid, on n'observe pas de changement de teinte, et qu'à chaud le liquide se colore en rouge carmin, il y a de la gentiane.

Le fiel de bœuf se recherche dans une autre quantité de bière de 1 litre, évaporée, à part. On traite le liquide évaporé à quelques centimètres cubes par l'alcool amylique, pendant qu'il est encore chaud. On soutire l'alcool qu'on évapore et l'on recherche les matières colorantes de la bile au moyen de l'acide nitrique fumant, qui donne avec le résidu, des colorations assez fugaces, successivement rouge, violette, puis verte.

La salicine, déjà reconnue (γ), peut se reconnaître plus facilement peut-être dans la bière dont on précipite au préalable les autres matières au moyen du sous-acétate de plomb et du sulfate de soude.

A cet effet, on y ajoute de l'acide sulfurique qui donne une couleur rouge groseille.

Le buis se reconnaît aux caractères suivants :

La buxine est précipitée par le tannin ; les réactifs des alcaloïdes la précipitent.

La potasse la précipite également, et un excès de ce réactif la redissout.

La buxine n'est colorée ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide iodique. L'acide picrique la précipite également.

IV

ANALYSE DES CIDRES

Corps à doser :

Alcool.
Extrait sec.
Acidité.
Sucre réducteur.
Glycérine.
Cendres.
Falsifications.

On déterminera les quantités d'alcool et d'extrait sec, la glycérine, l'acidité, les cendres et le sucre réducteur en opérant exactement comme nous l'avons indiqué pour l'analyse des vins.

Si l'on veut doser les autres acides volatils, acides acétique et butyrique, on suivra la méthode indiquée à l'analyse de la bière pour le dosage des acides fixes et volatils. On chassera au préalable l'acide carbonique en faisant bouillir pendant quelques minutes le cidre à essayer dans un ballon attelé sur un réfrigérant ascendant.

Voici un tableau donnant la composition de quelques cidres du commerce :

COMPOSITION DE QUELQUES CIDRES PURS

	Cidre pur. 1877	Cidre pur. 1878	Cidre pur. Gros cidre. 1880	Cidre marchand 2e qualité.	Cidre vieux.
Alcool	6°	4°,4	3°	1°	4°,8
Extrait à 100°.	51 ,60	61 ,30	53 ,20	69 ,70	20 ,90
Extrait dans le vide	60 ,10	72 ,70	60 ,80	82 ,00	27 ,00
Cendres	3 ,50	3 ,00	2 ,60	2 ,54	2 ,50
Sucre réducteur.	20 ,00	3 ,70	16 ,50	36 ,00	4 ,40
Acidité en SO^4H^2	3 ,60	4 ,54	3 ,23	2 ,68	5 ,36

RECHERCHE DES FALSIFICATIONS DU CIDRE

On essaiera de caractériser le mouillage et le vinage, comme nous l'avons indiqué, pour les vins en observant les chiffres trouvés pour le dosage de l'alcool, de l'extrait et des cendres.

Addition de glucose. — On se base, pour la recherche de cette addition, sur ce fait que les glucoses commerciaux renferment des matières non fermentescibles déviant à droite le plan de la lumière polarisée.

Pour le retrouver, on évapore à moitié de leur volume 500 centimètres cubes de cidre. On ajoute au résidu du sous-acétate de plomb tant qu'il se forme un précipité. On filtre, et on précipite, dans la liqueur filtrée, l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. On amène ensuite la liqueur séparée du sulfure de plomb à un volume de 20 à 30 centimètres cubes, en décolorant par le noir animal si c'est nécessaire.

Si on examine la liqueur obtenue au polarimètre, on aura une déviation à gauche ou nulle dans le cas du cidre naturel; on aura au contraire une déviation à droite dans le cas du cidre additionné de glucose.

On peut aussi faire fermenter complètement le cidre, puis le saturer par de la craie, reprendre par l'alcool absolu, évaporer l'alcool et passer au polarimètre le résidu alcoolique redissous dans l'eau et décoloré par le noir animal, si c'est nécessaire.

Recherche du plomb, du zinc, du cuivre, etc. — Il sera bon de rechercher ces métaux dans les cendres de 100 centimètres cubes de cidre par la méthode d'analyse générale. Ces métaux proviennent généralement accidentellement des robinets, récipients, tuyaux, etc.

Recherche de l'acide salicylique. — On opérera comme pour la bière au moyen de la réaction colorante produite par le perchlorure de fer.

Recherche des sulfites. — On opérera comme il a été dit précédemment pour la bière.

Recherche de la chaux et du carbonate de soude. — On recherchera ces substances dans les cendres. On les introduit quelquefois dans le cidre pour diminuer l'acidité.

Recherche des matières colorantes. — On colore artificiellement les cidres avec le caramel, le coquelicot, la cochenille, la nitro-rhubarbe.

Caramel. — On précipite le cidre par une addition successive de gélatine et de tannin ; on obtient une laque rose et une liqueur surnageante qui est incolore dans le cidre naturel, ambrée dans le cas du cidre additionné de caramel.

Coquelicot et cochenille. — On traite le cidre par le réactif de Nées d'Esembeck composé d'une solution d'alun à 1/11 et de carbonate de potasse.

Dans le cas du coquelicot, on a un précipité rouge carmin soluble dans un excès de réactif.

Dans le cas de la cochenille, on a un précipité brunâtre qui passe au bleu au contact de l'air et des alcalis.

Nitro-rhubarbe. — La nitro-rhubarbe passe au rouge par addition d'ammoniaque, tandis que la cochenille prend une teinte violacée. Elle est insoluble dans l'éther.

On peut la différencier de la cochenille de la façon sui-

vante : on neutralise le cidre par l'ammoniaque et on y ajoute du chlorure stannique. On a ainsi :

1° Laque violacée	Cochenille.
2° Laque brune	Nitrorhubarbe.

V

ANALYSE DU VINAIGRE

Corps à doser :

Densité.	Acidité totale.
Extrait.	Crème de tartre.
Matières réductrices.	Cendres.
Falsifications.	

Densité. — On détermine la densité, soit au moyen du pèse-vinaigre, soit au moyen d'un bon densimètre donnant le millième. Cette détermination n'a pas une valeur absolue à cause des variations que peuvent faire subir à cette densité, les proportions d'acide acétique, la quantité d'extrait et l'addition de sels étrangers.

Acidité totale. — On mesure 10 centimètres cubes de vinaigre et on les dilue de façon à faire 100 centimètres cubes dans de l'eau distillée ; on décolore la liqueur obtenue par le noir animal s'il y a lieu. On prélève 10 centimètres cubes de la solution obtenue. On titre alors au moyen de la solution décinormale de soude avec la teinture de tournesol ou la phtaléine du phénol comme indicateur. Soit N le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline employé, N $\times$ 6 donne le poids d'acide acétique cristallisable contenu dans 1 litre du vinaigre examiné.

Lorsqu'on veut être plus exact, il faut retrancher de

cette quantité l'acidité due aux autres acides, acidité qu'on dose sur l'extrait d'un volume connu de vinaigre.

Dosage de l'extrait. — On mesure 10 centimètres cubes de vinaigre et on les évapore, comme dans le cas du vin, pendant huit heures à la température de 100°.

L'extrait dans le vide se fait aussi, comme dans le cas du vin, en abandonnant 10 centimètres cubes pendant quatre jours dans le vide sur l'acide sulfurique et vingt-quatre heures dans le vide sur l'acide phosphorique anhydre.

Dosage de la crème de tartre. — Ce dosage indique si le vinaigre est fait avec du vin ou contient du vinaigre de vin. On dose le bitartrate de potasse par la méthode de MM. Berthelot et de Fleurieu, indiquée à l'analyse des vins.

Dosage des matières réductrices. — On évapore jusqu'à consistance sirupeuse 100 centimètres cubes de vinaigre ; on reprend le résidu par l'eau et on fait un volume de 100 centimètres cubes. On décolore par le noir animal. On titre alors les matières réductrices par la liqueur de Fehling, en employant une des méthodes indiquées à l'*Analyse des sucres*. On calcule le résultat en glucose.

Dosage des cendres. — On évapore à sec 100 centimètres cubes de vinaigre et on incinère le résidu.

CARACTÈRES DE QUELQUES VINAIGRES

Vinaigre de vin. — Couleur jaune fauve ou rouge. Odeur acide légèrement éthérée. Il laisse un extrait brunâtre, acide, contenant les mêmes sels que le vin, variant de $10^{gr},8$ à 22 grammes par litre.

Les sels de baryte, l'azotate d'argent, l'oxalate d'ammoniaque le troublent à peine. Il ne précipite pas par l'alcool et ne noircit pas par un sulfure alcalin.

Vinaigre d'alcool. — A peu près incolore. Laisse une petite quantité d'un extrait à peine coloré qui donne, par l'incinération, une quantité minime de cendres.

Vinaigre de cidre et de poiré. — Couleur jaune. Odeur rappelant son origine. — Donne un extrait d'environ 15 grammes par litre ; cet extrait est rouge, mucilagineux, rappelle l'odeur de la pomme cuite. Il ne contient pas de tartre. Il renferme de l'acide malique qu'on pourra extraire par la méthode de M. Lindet indiquée à la séparation des acides tartrique, citrique et malique. Ce vinaigre donne par le sous-acétate de plomb un précipité jaunâtre.

Vinaigre de bière. — Couleur jaunâtre, odeur de bière aigrie. — Donne 60 grammes d'un extrait légèrement amer ne contenant pas de crème de tartre. Il précipite un peu par l'azotate d'argent et abondamment par le chlorure de baryum et l'oxalate d'ammoniaque.

Vinaigre de glucose. — On peut y déceler la présence : 1° du glucose par la liqueur de Fehling ; 2° de la dextrine par précipitation par l'alcool ; 3° du sulfate de chaux si le glucose a été préparé au moyen de l'acide sulfurique ; 4° du chlorure de sodium si le glucose a été préparé au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'extrait de ce vinaigre ne contient pas de crème de tartre.

Vinaigre de bois. (Acide pyroligneux.) — Donne très peu d'extrait et de cendres. Son extrait ne renferme pas

CHAPITRE VI

ANALYSE DES TISSUS

Fibres à rechercher :

Fibres végétales :

Coton. Chanvre.
Lin. Phormium tenax.

Fibres animales :

Laine. Soie.

Réactifs :

Liqueur de Schweitzer.
Iodure de potassium iodé.
Acide sulfurique.
Glycérine.
Chlorure de zinc iodé.
Chlorure de calcium iodé.
Chlore.
Ammoniaque.
Acide azotique fumant.
Soude caustique.
Plombite de soude.
Chlorure de zinc.

La recherche des fibres qui composent les tissus s basée sur l'emploi simultané des réactions chimique du microscope. Le microscope employé devra donner grossissements de 100 et de 300 diamètres.

La liqueur de Schweitzer sera préparée comme il a été indiqué au dosage de la cellulose dans les végétaux.

L'iodure de potassium iodé sera une solution d'iodure de potassium à 3 p. 100 saturée d'iode.

On fera d'autre part un mélange composé de deux parties d'acide sulfurique pour une partie d'un mélange d'eau et de glycérine.

Le chlorure de zinc iodé est une solution à 5 p. 100 saturée d'iode. Il en est de même pour le chlorure de calcium.

L'examen microscopique se fera en isolant d'abord quelques fils au moyen d'une aiguille ; on les porte ensuite sur le porte-objet du microscope et on les imbibe d'une goutte de réactif qu'on veut essayer, on recouvre la préparation d'un couvre-objet et on met au point.

On pourra, avoir à examiner quatre cas :

1° Tissu formé par une fibre seule, végétale ou animale ;

2° Tissu formé par un mélange de fibres végétales ;

3° Tissu formé par un mélange de fibres animales ;

4° Tissu formé par un mélange de fibres animales et de fibres végétales.

Nous ne nous occuperons ici que de la recherche des fibres les plus importantes, celles qu'on rencontre le plus souvent : coton, lin, chanvre, phormium tenax, laine et soie

Premier cas. — LE TISSU EST FORMÉ PAR UNE SEULE FIBRE, ANIMALE OU VÉGÉTALE. — On commencera par rechercher si la fibre est de nature végétale ou de nature animale au moyen d'un des trois essais suivants.

a. On séparera quelques fils du tissu, on les placera dans une petite capsule de platine et on les portera à l'aide d'un bec de gaz jusqu'à la température d'inflammation.

Les fibres végétales brûlent rapidement, sans se bour-

souffler ; le charbon conserve la forme de la fibre et laisse très peu de cendres ; l'odeur dégagée est une odeur empyreumatique caractéristique.

Les fibres animales brûlent avec une flamme fuligineuse, laissant un charbon abondant, boursoufflé. Ce charbon brûle difficilement en donnant beaucoup de cendres. En brûlant, les fibres animales dégagent l'odeur bien connue de la corne brûlée.

b. On prépare une solution de soude caustique à 6—7° Baumé, c'est-à-dire contenant 8 p. 100 d'alcali. On en porte une partie à l'ébullition dans une petite capsule et on y jette quelques fibres détachées du tissu. Si elles restent intactes, c'est que le tissu est formé de textiles végétaux ; si au contraire elles se dissolvent, c'est qu'on est en présence de fibres animales.

c. Dans le fond d'un petit verre de Bohême on place un fragment de potasse et quelques gouttes d'eau, puis quelques fragments du tissu préablement lavé par ébullition dans de l'eau de savon et rinçage complet dans un courant d'eau. On chauffe alors jusqu'à fusion de la potasse.

Dans le cas des fibres animales on percevra une odeur ammoniacale prononcée, et les vapeurs qui se dégagent colorent en bleu un papier de tournesol rouge.

Ces essais préliminaires ayant fixé le chimiste sur le caractère végétal ou animal de la fibre qui compose le tissu, on recherchera, au microscope, quelle est la nature de cette fibre.

Pour cela, si le tissu est coloré, il faudra procéder préalablement à sa décoloration. On y réussira le plus souvent en soumettant d'abord le tissu à l'action d'une solution bouillante de savon et de l'eau courante pour le débarrasser de son apprêt, puis en le suspendant, encore mouillé dans une cloche pleine de chlore pendant quelque temps.

On pourra essayer aussi l'action d'une solution de chlorure de chaux, de bisulfite de soude, etc. Lorsqu'on sera en présence de fibres végétales seulement, il sera nécessaire, pour détruire quelques matières colorantes très solides, de faire bouillir le tissu dans une solution alcaline à 8°, en maintenant ce titre par addition d'eau, jusqu'au moment où la coloration est devenue jaune sale très clair. C'est ce qu'on appelle amener les tissus à la teinte neutre ; un passage ultérieur dans une solution de chlorure de chaux les décolore ensuite complètement.

Le tissu étant ainsi décoloré, on en sépare quelques fibres qu'on soumet à part ou sous le porte-objet du microscope à l'action des réactifs. Le coton, le chanvre, le lin, le phormium tenax, la laine, la soie se reconnaîtront par les caractères indiqués ci-dessous.

Coton. — Il se présente sous le microscope sous forme d'une fibre contournée indiquée dans la figure 95 (grossissement $\frac{300}{1}$). L'épaisseur de la fibre de coton varie en moyenne de 16 μ à 25 μ ; elle atteint quelquefois 30 à 35 μ. (Le $\mu = \frac{1}{1000}$ de millimètre.)

La liqueur de Schweitzer le dissout ; il est reprécipité de sa dissolution cuivrique par l'addition d'un acide.

La fibre de coton, trempée d'abord dans la solution d'iodure de potassium iodé, puis dans l'acide sulfurique glycériné, se colore en bleu.

Le chlorure de zinc iodé la colore en bleu et le chlorure de calcium iodé en rose violacé.

Chanvre. — Les fibres de chanvre présentent au microscope l'aspect de la figure 96. (Grossissement $= \frac{300}{1}$.) Ce sont des fibres dont l'épaisseur varie de 12 à 30 μ, striées longitudinalement et transversalement à leur

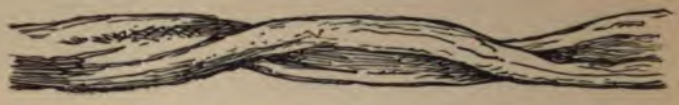


Fig. 95. Coton.

Fig. 96. Chanvre.

Fig. 97. Lin.

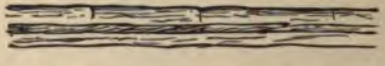


Fig. 98. Phormium tenax.

Fig. 99. Laine.

Fig. 100. Soie.

surface, assez peu transparentes pour que le canal intérieur s'aperçoive difficilement.

La liqueur de Schweitzer dissout les fibres de chanvre.

Traitées successivement par l'iodure de potassium iodé, puis par l'acide sulfurique glycériné, elles se colorent en bleu verdâtre.

Le chlorure de zinc iodé les colore en bleu ou violet avec des taches jaunes.

Le chlorure de calcium iodé produit une coloration rose rougeâtre avec des taches jaunes à la surface.

Lin. — Les fibres de lin (fig. 97 grossissement $\frac{300}{1}$) se présentent au microscope sous forme de fuseaux ressemblant à un tube de verre avec un canal intérieur très fin ; leur diamètre est en moyenne de 12 à 17 μ.

Les fibres de lin se dissolvent dans la liqueur de Schweitzer.

L'iodure de potassium iodé et l'acide sulfurique les colorent en bleu.

Le chlorure de zinc iodé les colore en bleu ou violet.

Phormium tenax. — Connu aussi sous le nom de lin de la Nouvelle-Zélande. Ce sont des fibres à canal intérieur très large (fig. 98, grossissement $\frac{300}{1}$) dont le diamètre varie de 11 à 17 μ.

L'iodure de potassium iodé et l'acide sulfurique les colorent en jaune intense.

L'acide azotique fumant les colore en rouge vif.

L'acide iodique les colore en rose, mais n'a pas d'action sur les fibres de lin et de chanvre.

La réaction la plus caractéristique des fibres de phormium tenax s'exécute de la façon suivante : on expose un faisceau des fibres humecté d'eau dans une cloche remplie de chlore pendant un quart d'heure environ. On retire le faisceau, on l'essuie légèrement entre des doubles

de papier, puis on le place sur une soucoupe et on y laisse tomber quelques gouttes d'ammoniaque : les fibres de phormium prennent alors une coloration rouge intense.

Laine. — Au microscope, la laine se présente sous la forme indiquée par la figure 99 avec sa surface toute recouverte de dessins qu'on aperçoit toujours très facilement.

La laine est insoluble dans la liqueur de Schweitzer.
Elle est soluble dans les solutions alcalines bouillantes.
Elle est insoluble dans le chlorure de zinc bouillant.
Elle noircit par le plombite de soude.

Soie. — La soie, vue au microscope (fig. 100), se présente sous la forme de filaments très fins dépourvus de canal intérieur. Son diamètre est inférieur à celui des autres fibres.

La soie est soluble dans la liqueur de Schweitzer.
Elle est soluble dans les solutions alcalines bouillantes.
Elle est soluble dans le chlorure de zinc bouillant.
Elle ne noircit pas par le plombite de soude.

MARCHE GÉNÉRALE DE L'ANALYSE

Le tissu à examiner étant débarrassé de son apprêt par ébullition prolongée en bain de savon est lavé à l'eau, puis décoloré ainsi qu'il est indiqué au premier cas.

On le traite alors à l'ébullition par une solution de soude à 8° Baumé dont on maintient le degré de concentration par addition d'eau. On observe alors :

1° Dissolution nulle. Voir 2e cas ;
2° Dissolution complète. Voir 3e cas ;
3° Dissolution partielle. Voir 4e cas.

Deuxième cas. — LE TISSU EST FORMÉ PAR UN MÉLANGE

DE FIBRES VÉGÉTALES. — Lorsque rien ne se sera dissous dans les solutions alcalines, lorsqu'on n'aura pas eu de dégagement d'ammoniaque par la fusion à la potasse, on sera en présence d'un tissu formé de fibres végétales : l'examen microscopique indiquera si le tissu est formé par une seule fibre ou par des fibres mélangées.

Dans le premier cas, toutes les fibres auront la même forme et les mêmes dimensions. Dans le second cas, la forme et les dimensions des fibres seront différentes.

Pour les reconnaître et les compter, on isolera et on examinera séparément un fil de la chaîne et un fil de la trame.

Sur le porte-objet du microscope, au moyen d'une aiguille, on détordra le fil de façon à écarter les fibres les unes des autres. On mouillera ensuite avec une goutte d'eau ou de glycérine, on recouvrira d'un couvre-objet et on examinera avec soin la préparation.

Les formes des fibres feront reconnaître rapidement leur nature. Généralement la trame est formée par des fibres d'une nature unique déterminée, la chaîne également.

Si la chaîne et la trame sont formées de fibres mélangées, on comptera dans la chaîne les fibres de même nature, on fera de même par la trame et on pourra ensuite établir les proportions du mélange.

Il est bien entendu que si le tissu est coloré il devra être traité, pour le décolorer, comme il est indiqué dans le premier cas avant d'être soumis à l'examen microscopique.

Troisième cas. — LE TISSU EST FORMÉ PAR DES FIBRES ANIMALES. — Dans ce cas, le tissu se sera dissous intégralement dans la solution de soude portée à l'ébullition.

Si le tissu se dissout intégralement dans la liqueur de Schweitzer, on sera en présence de la soie seulement.

Si une partie seulement se dissout, on sera en présence de la laine et de la soie.

Si rien ne se dissout, on sera en présence de la laine.

Après décoloration du tissu on reconnaîtra d'ailleurs facilement au microscope si le tissu est formé de laine seule, de soie seule, ou de soie et de laine mélangées.

On pourra encore traiter le tissu décoloré par le chlorure de zinc bouillant. (*Méthode Pinchon.*)

Si tout se dissout, l'échantillon ne devra pas noircir par le plombite de soude. On sera en présence de la soie.

Si une partie seulement se dissout, l'échantillon ne noircissant que partiellement par le plombite de soude, on sera en présence de la laine et de la soie.

Si rien ne se dissout, le tissu noircissant entièrement par le plombite de soude, on sera en présence de la laine seulement.

Quatrième cas. — LE TISSU EST FORMÉ PAR UN MÉLANGE DE FIBRES ANIMALES ET DE FIBRES VÉGÉTALES. — Dans ce cas, une partie seulement du tissu se sera dissous dans la solution bouillante de soude à 8° Baumé.

Le tissu non attaqué contiendra les fibres végétales : il sera lavé complètement et examiné comme il a été indiqué précédemment pour y reconnaître la nature des fibres qui le forment.

Pour rechercher la laine et la soie on reprendra une partie de l'échantillon primitif et après l'avoir fait bouillir avec du savon pour le débarrasser de son apprêt, on le traitera par la liqueur de Schweitzer : s'il reste un résidu, il sera formé par de la laine.

On en traitera une autre partie par le chlorure de zinc bouillant : si une dissolution partielle s'opère, le tissu contiendra de la soie.

Le tissu, après décoloration, pourra encore être examiné par la méthode suivante qui est de M. Pinchon.

On a reconnu par l'action de la soude que le tissu était formé de matières végétales et animales.

On le traite par le chlorure de zinc bouillant : 1° une partie se dissout ; 2° rien ne dissout.

1° *Une partie se dissout.* — On traite par le plombite de soude. On a une coloration noire. On traite par la soude qui dissout une partie seulement du résidu insoluble dans le chlorure de zinc : on est en présence d'un tissu formé par la laine, la soie et les fibres végétales.

2° *Rien ne se dissout.* — On traite par l'acide azotique, la laine jaunit, les fibres végétales restent blanches : on est en présence d'un tissu formé par la laine et les fibres végétales.

Remarque. — Toutes les réactions que nous avons indiquées ne se produiront pas toujours avec la netteté suffisante suivant l'ancienneté du tissu, les réactifs auxquels il aura été soumis, etc. Ce n'est guère que dans le cas des fibres blanches et neuves que les marches générales indiquées précédemment donneront tout le résultat qu'on en peut attendre. Dans les autres cas, surtout lorsque la décoloration du tissu ne se fera pas d'une façon complète, il faudra réunir ensemble tous les caractères et toutes les réactions qu'on pourra distinguer avant de tirer une conclusion. Mais le plus généralement c'est encore l'examen microscopique qui donnera, le plus exactement et le plus rapidement, les résultats cherchés.

CHAPITRE VII

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ACÉTONE DANS LES MÉTHYLÈNES

Réactifs nécessaires :

Dissolution 1/5 normale d'iode.
Dissolution 1/20 normale d'hyposulfite de soude.
Solution d'acide sulfurique à 100 grammes par litre.
Solution de soude à 80 grammes par litre.
Empois d'amidon.

Les méthylènes présentés à l'administration pour être employés à la dénaturation des alcools doivent marquer 90° alcooliques, cette détermination étant faite à la température de 15° sans correction.

Ils doivent contenir 25 p. 100 d'acétone avec une tolérance de 0,5 p. 100 (cinq millièmes) en plus ou en moins et 5 p. 100 (cinq centièmes) au minimum des impuretés pyrogénées qui leur communiquent une odeur très vive et très caractéristique des produits bruts de la distillation du bois, le complément à 100 volumes étant formé d'eau et d'alcool méthyliqne.

On dose l'acétone dans les méthylènes et les alcools dénaturés en cherchant la quantité d'iode nécessaire pour transformer cette acétone en iodoforme. On se base pour ce dosage sur les réactions que nous avons indiquées au dosage de l'iode, c'est-à-dire qu'à un volume connu de méthylène on ajoute un excès connu d'iode, la quantité

de ce métalloïde non utilisé pour la formation de l'iodoforme étant déterminée au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude.

On prépare les réactifs suivants :

Dissolution 1/5 normale d'iode. — On pèsera 25gr,4 d'iode bisublimé, on les dissoudra dans un peu d'eau contenant 50 grammes d'iodure de potassium en dissolution et on étendra à un litre.

Dissolution 1/20 normale d'hyposulfite de soude. — On pèsera 12gr,405 d'hyposulfite de soude cristallisé pur, séché à l'air, et on les dissoudra de manière à faire un litre de solution.

Dosage. — Dans une carafe jaugée de un litre, à demi rempli d'eau, on verse au moyen d'une pipette, 20 centimètres cubes du méthylène à essayer, on complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée et on agite pour rendre homogène.

Dans un flacon à essai d'argent, de 250 centimètres cubes on introduit alors 30 centimètres cubes de la solution de soude, puis 20 centimètres cubes de la solution diluée de méthylène. On ajoute alors un volume connu N de la solution titrée d'iode. Il en faut environ 55 centimètres cubes. On agite pendant dix minutes pour laisser la réaction s'opérer. On acidifie ensuite avec la solution d'acide sulfurique : il faut au moins 30 centimètres cubes de cette liqueur.

Cela fait, au moyen d'une burette graduée, on verse la dissolution d'hyposulfite jusqu'à décoloration presque complète, on ajoute 4 à 5 centimètres cubes d'empois d'amidon et on continue à verser la dissolution d'hyposulfite jusqu'à décoloration complète. On note le nombre de centimètres cubes de la dissolution d'hyposulfite

employée. Ce nombre n devra être divisé par 4 pour être ramené à l'équivalence de la solution d'iode qui est 4 fois plus forte.

$N - \frac{n}{4}$ représente donc le nombre de centimètres cubes de la solution d'iode nécessaire pour transformer l'acétone du méthylène en iodoforme.

Le calcul $(N - \frac{n}{4})$ 0,6073 donnera en volume la quantité d'acétone contenue dans 100 parties du méthylène essayé.

Dans ce dosage, il faut s'arranger de façon que $\frac{n}{4}$ soit au moins égal à 10 centimètres cubes. Si la soude employée contient des nitrites, il faut faire un dosage préalable de ces nitrites et retrancher la correction due à leur présence.

DOSAGE DE L'ACÉTONE DANS LES ALCOOLS DÉNATURÉS

On opère comme il est indiqué pour le dosage de l'acétone dans les méthylènes.

On mesure 50 centimètres cubes de l'alcool qu'on étend à 500 centimètres cubes. On prélève 20 centimètres cubes du mélange, on les verse dans un flacon à essai d'argent, de 750 centimètres cubes dans lequel on a ajouté d'abord 25 centimètres cubes de la solution de soude. On verse ensuite 250 centimètres cubes d'eau distillée, puis N centimètres cubes (45 environ) de la solution d'iode. On agite et on laisse entre quinze à vingt minutes, sans dépasser ce dernier chiffre, à une température de 15-20°. On acidule au moyen de 25 centimètres cubes de la solution sulfurique et on titre l'iode en excès au moyen de la solution d'hyposulfite comme il a été indiqué précédemment. Soit n le nombre de centimètres cubes de solution d'hyposulfite employée.

$(N - \frac{n}{4})$ 0,12146 indiquera la quantité d'acétone pour cent en volume contenu dans l'alcool à essayer.

CHAPITRE VIII

DÉTERMINATION DU POINT D'INFLAMMABILITÉ DES PÉTROLES, DES ESSENCES, ETC.

On détermine officiellement le point d'inflammabilité des pétroles, des essences, des huiles minérales, au moyen de l'appareil de Granier. Mais, comme cet appareil tend à être remplacé, dans les laboratoires de l'administration par l'appareil d'Abel et Pinski, qui donne des résultats plus exacts, nous décrirons successivement ces deux appareils.

Appareil de Granier. — Il se compose d'une boîte ronde en cuivre dont le couvercle porte un thermomètre et une ouverture fermée par un obturateur qui laisse passer la flamme d'une petite lampe. Cette flamme est traversée par un fil métallique, qui plonge dans le produit à essayer et en élève progressivement la température.

On se sert de cet appareil de la façon suivante :

1° Ouvrir l'appareil, s'assurer que la mèche repose bien au bas du tube central et n'en dépasse la tête que juste pour être allumée, jamais de plus de un millimètre ; verser doucement l'huile sur le milieu de la mèche, jusqu'à ce que, débordant le porte-mèche, elle arrive à la hauteur du petit tube déversoir de côté ; la quantité de liquide sera donc toujours égale ;

2° Fermer le couvercle ainsi que la petite plaque supé-

rieure, introduire le thermomètre, approcher une allumette. Si le liquide brûle (souffler dessus), ou s'il se fait une forte explosion, dans ces deux cas, le liquide renferme des essences volatiles et rentre dans la catégorie des produits qui s'enflamment au-dessous de 35° (1re catégorie) ;

3° Si ces essais n'ont rien donné, ouvrir la petite plaque et allumer la mèche en évitant les courants d'air et sans remuer l'appareil. Quand on entend une explosion qui éteint la flamme, lire de suite le thermomète qui donne le point d'inflammabilité des vapeurs. Le point d'ignition se trouve au moment où l'huile s'enflamme et continue à brûler toute seule au contact d'une allumette. En outre, on prend la densité du liquide au moyen de l'éprouvette qui accompagne l'appareil, la graduation du densimètre donne le poids du litre en grammes. Le pétrole doit peser 800 et le schiste 815 pour le point d'inflammabilité de 35°.

Appareil d'Abel et Pinski (fig. 101). — C'est une modification de l'appareil d'Abel usité en Angleterre et en Allemagne. Il se compose d'un grand bain-marie (U) en cuivre qui chauffe un petit récipient cylindrique et dans lequel on verse le pétrole à essayer jusqu'à un niveau marqué. Un thermomètre (t_2) plonge dans l'eau du bain-marie, un autre (t_1) dans le récipient à pétrole. Ce dernier est fermé par un couvercle qui présente une ouverture rectangulaire qui peut s'ouvrir et se fermer automatiquement au moyen d'un mouvement d'horlogerie qu'on remonte au moyen de la vis K et qu'on déclanche par un ressort *h ;* ce mouvement d'horlogerie, au moment, où il fonctionne, met en marche, dans le sens vertical de haut en bas, une petite lampe dont la mèche allumée *l* pénètre dans la cavité supérieure du récipient à pétrole, au moment où l'ouverture se découvre ;

puis, au bout d'un instant très court, la lampe se relève et l'ouverture se referme.

Pour se servir de l'appareil, on remplit le bain-marie jusqu'à ce que l'eau déborde par le trop plein et on le

Fig. 101. — Appareil d'Abel et Pinski.

chauffe jusqu'à la température de 54°,4. On verse alors le pétrole à essayer jusqu'à la marque, on plonge le récipient dans le bain-marie et on place le thermomètre. On allume la petite lampe. On observe alors le thermomètre t_1 : lorsqu'il marque 19°, on remonte le mouvement d'horlogerie, on fait une observation pareille de 1 en 1°, ou de 2 en 2°, jusqu'au moment où la petite lampe enflamme les vapeurs contenues dans la partie supérieure

du récipient à pétrole. On observe alors le degré marqué par le thermomètre qui indique la température d'inflammabilité du produit essayé.

Cet appareil donne le plus souvent 2° de différence avec l'appareil de Granier.

On fait, en général, la détermination du point d'inflammabilité des pétroles au moyen de trois essais successifs qui ne doivent pas différer entre eux de plus de 1°,5. On prend la moyenne des trois essais. On note également la pression extérieure et on se reporte à une table de corrections jointe à l'appareil qui donne le degré d'inflammation corrigé.

Cet appareil doit être réglé, suivant les indications de la notice qui l'accompagne, avant de servir à toute détermination.

TABLE DES MATIÈRES

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

I. — De l'organisation du laboratoire 1
II. — Des réactifs : leur préparation, leur emploi . . . 12
Molybdate d'ammoniaque 13
Hydrogène sulfuré 14
Résidus de réactifs 15
Teintures 15
Teinture de tournesol 15
Phtaléine du phénol 16
Orangé n° 3 16
Sulfate d'indigo 17
Empois d'amidon 17
Emploi des réactifs 17
III. — De la prise d'échantillon 18
I. Substances homogènes, liquides et solides 18
II. Substances liquides et solides non homogènes 19
III. Echantillonnage conventionnel 20
IV. — De la consignation et de l'interprétation des résultats analytiques 21

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES MINÉRALES

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE MINÉRALE QUALITATIVE

I. — Caractères généraux des bases 23
Aluminium 24

Ammonium 24
Antimoine (sels antimonieux et antimoniques) 24
Argent 25
Arsenic (arsénites et arséniates) 25
Baryum 26
Bismuth 26
Cadmium 26
Calcium 27
Chrome 27
Cobalt 27
Cuivre (sels cuivreux et cuivriques) 28
Etain (sels stanneux et stanniques) 29
Fer (sels ferreux et ferriques) 29
Magnésium 30
Manganèse 31
Mercure (sels mercureux et mercuriques) 31
Nickel 31
Or 32
Platine 32
Plomb 33
Potassium 33
Sodium 34
Strontium 34
Zinc 34

II. — CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES ACIDES 35

1° *Acides métalloïdiques* 35
Acide azoteux 35
Acide azotique ou nitrique 35
Acide borique 36
Acide bromhydrique 36
Acide chlorhydrique 37
Acide hypochloreux 37
Acide chlorique 37
Acide fluorhydrique 38
Acide iodhydrique 38
Acide iodique 38
Acide phosphorique ordinaire ou orthophosphorique . . 39
Acide pyrophosphorique 39
Acide métaphosphorique 40
Acide silicique 40
Acide sulfhydrique 40

Acide hyposulfureux 41
Acide sulfureux 41
Acide sulfurique 41
2° *Acides métalliques* 42
Acide chromique 42
Acide manganique et permanganique 42
3° *Acides organiques* 43
Acide acétique 43
Acide carbonique 43
Acide cyanhydrique 43
Acide oxalique 44
II. — RECHERCHE DE LA BASE D'UN SEL SOLUBLE DANS L'EAU. 44
1° *Cas d'une liqueur acide* 44
2° *Cas d'une liqueur basique ou neutre* 45
a) Cas du précipité blanc 45
b) Cas où il n'y a pas de précipité par l'acide chlorhydrique 45
1° Cas d'un précipité par l'hydrogène sulfuré 45
2° Cas où il n'y a pas de précipité par l'hydrogène sulfuré 46
α) On a un précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque 46
β) On n'a pas de précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque 47
1° Cas du précipité blanc par le carbonate d'ammoniaque 47
2° Cas où il n'y a pas de précipité par le carbonate d'ammoniaque 48
Cas où tous les réactifs précédents n'ont pas donné de précipitation 48
V. — MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE QUALITATIVE 48
1° *Recherche des bases* 48
Essais préliminaires 49
Essais au petit tube fermé 50
Essais au chalumeau sur le charbon 51
Essais au chalumeau avec la perle du borax 53
Essais au chalumeau avec la perle de sel de phosphore 55
Essais de coloration de la flamme 55
Dissolution des substances solides soumises à l'analyse. 56
Action de l'eau 56

Action des acides 56
Substances insolubles dans l'eau et les acides 57
Analyse proprement dite. 57
Recherche et séparation des différents métaux. 57
Essai préliminaire. 57
Classification analytique des métaux 59
Pratique de l'analyse. 60
Action de H^2S. 60
Traitement du précipité obtenu par H^2S. 50
Séparation des métaux du premier groupe. 61
Traitement de la liqueur (a) 61
Or et platine 61
Arsenic, étain, antimoine. 62
Séparation des métaux du deuxième groupe 62
Traitement du résidu (a) 62
Mercure et platine. 63
Traitement de la liqueur (b) 63
Bismuth, cadmium et cuivre 63
Action du sulfhydrate d'ammoniaque 64
Recherche de l'acide phosphorique 65
Recherche de l'acide oxalique. 65
Cas de l'acide phosphorique 65
Traitement du précipité (a). 66
Traitement de la liqueur (b). 66
Cas de l'acide oxalique. 66

Cas général 67
Séparation des métaux du troisième groupe 67
Traitement du précipité (a). 68
Séparation du fer, du chrome et de l'aluminium . . . 68
Traitement de la liqueur (b) 69
Séparation du zinc, du manganèse, du nickel et du cobalt 69
Séparation des métaux du quatrième groupe 70
Action du carbonate d'ammoniaque 70
Traitement du précipité obtenu par le carbonate d'ammoniaque. Séparation du baryum, du strontium et du calcium. 70
Recherche des métaux du cinquième groupe 71
Potassium 71
Sodium. 72
Ammonium 72

2° *Recherche des acides* 72
Acides métalliques 73
Acides métalloïdiques 73
Substances insolubles dans l'eau et les acides 74
Oxyde de fer calciné 74
Oxyde de chrome calciné 75
Fluorure de calcium 75
Sulfates de calcium et de baryum 75
Silicates 75

CHAPITRE II

ANALYSE QUANTITATIVE DES MATIÈRES MINÉRALES

Méthodes par pesée 76
Méthodes volumétriques 79

ANALYSE QUANTITATIVE DES PRODUITS MÉTALLOÏDIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS

I. — Analyse des eaux 82
1° *Essai hydrotimétrique des eaux* 83
Théorie de la méthode 84
Solutions titrées hydrotimétriques 84
Essai hydrotimétrique d'une eau 85
2° *Analyse sommaire des eaux* 86
Dosage de l'extrait 87
Dosage de la chaux totale 87
Dosage de la chaux carbonatée 87
Dosage de l'acide sulfurique 87
Dosage de l'acide chlorhydrique 88
Dosage des matières organiques 88
II. — Eau oxygénée 88
Liqueur titrée de permanganate 89
Essai 89
III. — Acidimétrie et alcalimétrie 89
Solutions normales 90
Solution normale de carbonate de soude 90
Solution normale d'acide sulfurique 91
Solution normale de potasse caustique 92
Solutions décinormales 93
Acidimétrie 94
Alcalimétrie 94

IV. — Soufre et ses dérivés 95
1° *Essai du soufre brut*. 95
Corps à doser. 95
Dosage du soufre 95
2° *Dosage de l'acide sulfurique libre* 97
Dosage des sulfates solubles 98
Densités des solutions d'acide sulfurique 98
Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates. . 101
V. — Chlore et ses dérivés 102
Dosage de l'acide chlorhydrique libre 102
Dosage du chlore dans les chlorures solubles. 103
Dosage volumétrique du chlore dans les chlorures solubles. 104
Dosage du chlore dans les chlorures décolorants 104
Solution titrée d'acide arsénieux. 105
Essai d'un chlorure décolorant 105
VI. — Brome et ses dérivés 107
Dosage du brome dans les bromures solubles. 107
Dosage de l'acide bromhydrique libre 107
VII. — Iode et ses dérivés. 107
Dosage volumétrique de l'iode 107
Solutions décinormales d'iode et d'hyposulfite de soude . 108
Essai d'un iode du commerce. 108
Dosage de l'iode dans les iodures solubles 109
VIII. — Fluor et ses dérivés. 109
Acide fluorhydrique libre. 109
Dosage du fluor dans les fluorures insolubles 110
IX. — Carbone et ses dérivés 110
Analyse des combustibles. 110
Humidité. 110
Matières volatiles 111
Coke. 111
Carbone fixe — Cendres. 111
Pouvoir calorifique. 111
Dosage de l'acide carbonique dans les carbonates, les calcaires, etc. 112
X. — Analyses des silicates 114
Verres, kaolins, feldspaths. 114

Silicates attaquables par les acides 114
Silicates insolubles dans les acides 115
Dosage du plomb 115
Dosage du fer et de l'alumine. 116
Dosage de la chaux 117
Dosage de la magnésie. 117
Dosage des métaux alcalins. 117

ANALYSE QUANTITATIVE DES PRODUITS MÉTALLIQUES ET DE LEURS DÉRIVÉS

I. — ALUMINIUM. 118
Dosage dans les sels d'aluminium. 118
Minerais d'aluminium 119
Bauxite 119
Silice. 119
Oxyde de fer 119
Alumine 120
Soude 120
Eau 120
Cryolithe 120
Aluminium métallique 121
Silicium et silice. 121
Fer 121

II. — AMMONIUM. 122
Dosage dans les sels d'ammonium. 122
Dosage par précipitation et pesée à l'état de chloroplatinate d'ammonium 122

III. — ANTIMOINE 122
Sels d'antimoine. 122
Dosage par pesée à l'état de sulfure. 122
Minerais d'antimoine 123

IV. — ARGENT. 124
Sels d'argent 124
Dosage de l'argent par pesée à l'état de chlorure 124
Minerais d'argent 125
Scorification. 125
Coupellation 126
Alliages d'argent 127

V. — Arsenic. 131
Dosage dans les sels arsénieux. 131
Dosage volumétrique 131
Dosage dans les sels arséniques. 131
Dosage par pesée à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien 132
VI. — Baryum. 133
Sels de baryum 133
Dosage par précipitation et pesée à l'état de sulfate de baryte 133
VII. — Bismuth. 134
Sels de bismuth 134
Dosage par pesée à l'état d'oxyde. 134
VIII. — Cadmium 135
Sels de cadmium 135
Dosage par pesée à l'état de sulfure. 135
IX. — Calcium 135
Sels de calcium 135
Dosage par précipitation à l'état d'oxalate et pesée à l'état de sulfate de chaux 135
Dosage par précipitation directe à l'état de sulfate de chaux 137
X. — Chrome. 137
Sels de chrome 137
Dosage par pesée à l'état d'oxyde. 137
Dosage volumétrique. 137
Minerais de chrome 140
Fer 141
Chrome. 141
XI. — Cobalt. 142
Sels de cobalt. 142
Dosage par précipitation à l'état d'oxyde et pesée à l'état métallique 142
Minerais de cobalt... 143
XII. — Cuivre 143
Sels de cuivre. 143
Dosage par pesée à l'état d'oxyde. 143
Dosage volumétrique 144

Minerais de cuivre 146
Insoluble 147
Plomb 147
Cuivre 147
Fer 147
Zinc 148
Soufre 148
Cuivre métallique 148
Dosage électrolytique 148
II. — Etain 150
Sels d'étain 150
Dosage par précipitation à l'état de sulfure et pesée à l'état d'acide stannique 150
Minerais d'étain 151
Etain 152
Silice 152
Plomb 152
Cuivre 152
Fer 153
Soufre 153
Etain métallique 153
V. — Fer 154
Sels de fer 154
Dosage par précipitation et pesée à l'état d'oxyde ferrique 154
Dosage volumétrique par le permanganate de potasse . . 155
Dosage volumétrique par le bichromate de potasse . . 157
Minerais de fer 158
Eau 158
Perte au feu 158
Insoluble 158
Fer 159
Alumine 159
Manganèse 160
Calcium 160
Phosphore 160
Soufre 160
Fers, fontes, aciers 160
Carbone 161
Silicium 162

Manganèse 163
Soufre 163

XV. — Magnésium 164
Sels de magnésium 164
Dosage par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et pesée à l'état de phosphate de magnésie 164

XVI. — Manganèse 165
Sels de manganèse 165
Dosage par précipitation et pesée à l'état d'oxyde . . . 165
Minerais de manganèse 166
Humidité 169
Perte au feu 166
Insoluble 167
Fer et alumine 167
Manganèse 167
Chaux 168
Magnésie 168
Acide phosphorique 168
Essai chlorométrique des oxydes de manganèse 168

XVII. — Mercure 170
Sels de mercure 170
Dosage par précipitation et pesée à l'état de sulfure . . 170
Minerais de mercure 171

XVIII. — Nickel 172
Sels de nickel 172
Dosage par précipitation et pesée à l'état d'oxyde . . . 172
Séparation du nickel et du cobalt 173
Première méthode 173
Deuxième méthode 174
Minerais de nickel 175
Silice 176
Cuivre 176
Fer et alumine 176
Nickel et cobalt 176
Chaux 177
Magnésie 177

XIX. — Or. 177
Dosage par précipitation et pesée à l'état métallique . . . 177

Précipitation par l'acide oxalique 177
Précipitation par le sulfate ferreux 178
Alliages d'or 178
Essai à la pierre de touche 178
Essais par inquartation 180
Coupellation 180
Départ. 181

XX. — PLATINE. 183
Dosage par pesée à l'état métallique 183

XXI. — PLOMB. 183
Dosage par précipitation et pesée à l'état de sulfure. . 183
Dosage par précipitation et pesée à l'état de sulfate de plomb 184
Minerais de plomb 185
Insoluble. 186
Plomb. 187
Argent. 187
Cuivre. 187
Fer 187
Zinc 188
Soufre 188
Dosage direct de l'argent. 188
Plomb métallique 189
Antimoine et étain. 189
Fer 190
Cuivre. 191

XXII. — POTASSIUM. 191
Sels de potassium. 191
Dosage par pesée à l'état de chloroplatinate. 191

XXIII. — SODIUM 192
Sels de sodium 192
Dosage par pesée à l'état de sulfate. 192

XXIV. — STRONTIUM. 193
Sels de strontium 193
Dosage par pesée à l'état de carbonate. 193

XXV. — ZINC. 194
Sels de zinc 194
Dosage par précipitation à l'état de carbonate et pesée à l'état d'oxyde. 194

Minerais de zinc 195
Insoluble 195
Cuivre et plomb 196
Fer 196
Zinc 199
Chaux 197
Magnésie 197
Soufre 197
Zinc métallique 198
Plomb 199
Cadmium 199
Fer 199

MÉTHODES D'ANALYSES DE QUELQUES ALLIAGES

I. — Laiton 199
Plomb 200
Cuivre 200
Zinc 200

II. — Bronzes 201
Bronzes phosphorés 201

III. — Maillechort 202
Cuivre 203
Zinc 203
Nickel 203

IV. — Soudure des plombiers 204
Etain 204
Plomb 204

V. — Métal anglais 204
Antimoine 205
Etain 205

VI. — Caractères d'imprimerie 206
Plomb 206
Antimoine 206

MÉTHODES D'ANALYSE DE QUELQUES COULEURS INORGANIQUES

I. — Céruse 207
Acide carbonique 208

Acide acétique 208
Résidu insoluble dans l'acide azotique 209

. — MINIUM. 209
Plomb total et résidu insoluble. 210
Fer 210
Chaux 211
Péroxyde de plomb. 211

I. — JAUNES DE CHROME 211
Résidu insoluble 212
Plomb. 212
Chrome 212

. — VERMILLON. 213

. — BLEUS DE PRUSSE ET DE TURNBULL. 214
Détermination de la matière colorante. 214
Recherche des impuretés. 216

I. — OUTREMER 217

CHAUX, CIMENT ET PLATRE

HAUX 217
Analyse de la pierre calcaire. 217
Eau 218
Matières organiques 219
Acide carbonique. 219
Silice 219
Alumine et fer 219
Chaux et magnésie 219
Soufre 220
Analyse de la chaux fabriquée. 220

IMENT. 220
Essai d'hydraulicité 221

LATRE. 221
Analyse de la pierre à plâtre. 221
Dosage de l'eau de combinaison 222
Sulfate de chaux. 222
Plâtre fabriqué. 222

POTASSIUM, SODIUM, AMMONIUM

Essai d'une potasse, d'une soude et de l'ammoniaque caustiques 222
Essai des carbonates de soude et de potasse 225
Essai des sels ammoniacaux 225
Analyse d'une soude brute du commerce 227
Dosage de l'insoluble 227
Dosage de l'alcalinité totale. 227
Dosage de l'hyposulfite de soude 228
Dosage du sulfure de sodium. 228
Dosage du chlorure de sodium 228
Dosage de la soude caustique 229
Dosage du sulfate de soude. 229
Interprétation des résultats. Titre alcalimétrique de Descroizilles. Titre pondéral ou degré Gay-Lussac 229
Détermination du titre alcalimétrique des soudes et potasses, d'après Gay-Lussac et Descroizilles 231
Liqueur et méthode de Descroizilles. 232
Liqueur et méthode de Gay-Lussac 232
Analyse du chlorure de sodium. 233
Dosage de l'eau. 234
Matières insolubles 234
Dosage du chlore 234
Dosage de l'acide sulfurique 234
Dosage du calcium. 234
Dosage de la magnésie. 235
Dosage du sodium. 235
Analyse du sulfate de soude brut 235
Analyse des cendres des végétaux. 236
Dosage de la silice 237
Dosage de l'acide carbonique. 237
Dosage de l'alcalinité dans la partie soluble 237
Dosage du chlore 237
Dosage de l'acide phosphorique. 238
Dosage de l'acide sulfurique 238
Dosage du fer. 238
Dosage du calcium 239
Dosage de la magnésie. 239
Dosage du potassium et du sodium 239
Préparation des cendres pour l'analyse 240

ANALYSE DES ENGRAIS MINÉRAUX

Dosage de l'acide phosphorique. 241
Première méthode. — Dosage de l'acide phosphorique par précipitation par les sels de magnésie 241
Deuxième méthode. — Dosage de l'acide phosphorique par précipitation par le molybdate d'ammoniaque . . 242
Préparation de la dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque. 243
Préparation du mélange magnésien 243
Préparation de la dissolution azotique d'azotate d'ammoniaque. 243
Précipitation et dosage. 243

ANALYSE D'UN PHOSPHATE NATUREL 244
Dosage de l'acide phosphorique. 244
Dosage de l'acide carbonique. 245
Dosage de la chaux totale. 246
Dosage de la magnésie. 246
Dosage du fer et de l'alumine. 247

ANALYSE DES SUPERPHOSPHATES 247
Dosage de l'acide phosphorique sous ses trois états. . . . 247
Dosage de l'acide phosphorique total 248
Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau . . . 248
Dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque. Préparation de la solution de citrate d'ammoniaque. 248

ANALYSE DES SCORIES DE DÉPHOSPHORATION 249

ENGRAIS MINÉRAUX SIMPLES A BASE DE POTASSE. 250
Chlorure de potassium et sulfate de potasse. 250

ENGRAIS MINÉRAUX SIMPLES RENFERMANT DE L'AZOTE AMMONIACAL ET DE L'AZOTE NITRIQUE 251
Sels ammoniacaux 251
Dosage de l'azote nitrique 252
Analyse du nitrate de soude. 252
Analyse du nitrate de potasse. 255

RÉGÉNÉRATION DE L'ARGENT, DU PLATINE ET DU MOLYBDATE D'AMMONIAQUE DE LEURS RÉSIDUS. 255
Résidus d'argent 255

Résidus de platine 256
Partie solide 256
Partie liquide. 257
Résidus de molybdate d'ammoniaque 257

SECONDE PARTIE

MATIÈRES ORGANIQUES

CHAPITRE PREMIER

I. — Analyse organique élémentaire 259
Oxyde de cuivre 260
Tube à eau, tubes à acide carbonique, tube témoin . . 260
Préparation de la pierre ponce sulfurique 260
Tube à eau 261
Tube à acide carbonique 262
Tube témoin 263
Tube et grille à combustion 263
Oxygène et accessoires 265
Préparation de la substance : substance solide ; substance liquide 266
Pratique de l'analyse 267
Nettoyage du tube à combustion 267
Remplissage du tube : substance solide : substance liquide. 268
Combustion de la matière 269
Combustion dans un courant continu d'oxygène 271
Combustion des matières contenant de l'azote 272
II. — Dosage de l'azote organique par la méthode de Kjeldahl 273
Pesée de la substance 273
Principe de la méthode, préparation de l'acide sulfurique 274
Pratique de la méthode 274
III. — Dosage de l'azote par la méthode de Dumas. . . . 277

CHAPITRE II

ÉTUDE DES TERRES ARABLES

I. — Analyse physique. Méthode de M. Schlœsing 280
Humidité totale. 280

Cailloux et calcaire dans les cailloux 280
Gravier et calcaire dans le gravier 281
Séparation du gros sable, du sable fin et de l'argile . . 281
Séparation du sable fin 282
Séparation de l'argile et de l'acide humique 282

I. — Analyse chimique 283
Azote organique 283
Dosage de l'ammoniaque 284
Dosage de l'azote nitrique 285
Dosage de l'acide phosphorique 285
Dosage de la potasse 286
Dosage de la chaux. 287
Dosage de la magnésie 287

CHAPITRE III

ANALYSE D'UN ENGRAIS COMPLET

Dosage de l'acide phosphorique total 288
Dosage de l'azote ammoniacal 289
Dosage de l'azote nitrique. 289
Engrais riches en nitrates. 290
Engrais pauvres en nitrates 290
Dosage de l'azote organique 291
Dosage de la potasse 291
Préparation des fumiers de ferme pour l'analyse 292

CHAPITRE IV

ANALYSE DES PRODUITS VÉGÉTAUX ET ANIMAUX

. — Composés pectiques 293
Pectine 932
Pectose 294
Acide pectique 295
Gommes 295

I. — Matières amylacées 296
Dosage de la fécule dans la pomme de terre. (Féculomètre de MM. Aimé Girard et E. Fleurent.). 296

II. — Analyse des farines de blé 301
Dosage de l'eau 302
Dosage des cendres 302

Dosage des matières grasses 302
Dosage de l'acidité 303
Solution demi-décinormale de potasse 303
Teinture de curcuma 303
Dosage du gluten 304
Dosage des débris. Méthode de M. Aimé Girard 305
Appréciation de la valeur boulangère des farines. Méthode de M. Fleurent. 308
Falsifications des farines. 314

IV. — Dosage de l'amidon dans les grains, etc. 318
Préparation de la diastase 318
Saccharification par la diastase. 319
Saccharification par l'eau de malt. 320

V. — Dosage de la cellulose. 320
Préparation de la liqueur de Schweitzer 320
Emploi de la liqueur de Schweitzer 321

VI. — Dosage du tannin 322
Méthode au permanganate de potasse et au carmin d'indigo 322
Préparation de la solution de permanganate 322
Préparation de la solution acide d'indigo 323
Préparation de la solution titrée de tannin 323
Titrage de la solution de permanganate. Correction relative à l'indigo. 323
Premier procédé. — Action préalable des cordes sur le jus tannifère et titrage par la solution de permanganate de potasse. 326
Deuxième procédé. — Pesée directe du tannin fixé sur les cordes 328
Dosage du tannin dans les extraits, écorces, etc. 324
Dosage du tannin par la méthode de M. Aimé Girard . . . 325
Préparation des cordes pour le dosage du tannin . . . 325

VII. — Matières grasses 329
I. *Analyse des huiles comestibles* 329
Essai des huiles 330
Degré d'échauffement par l'acide sulfurique monohydraté. 331
Recherche des huiles étrangères, réaction par l'acide nitrique 332
Recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive. . . 333

Coloration des huiles par un mélange d'acide nitrique et sulfurique 333
Temps de solidification. 334
Reconnaissance des huiles végétales et animales. Action du chlore. 335
Procédé Pinchon et méthode Cailletet. 335
Méthodes aréométriques. — Procédé Pinchon. . . . 335
Méthode colorimétrique de M. Cailletet 338
Oléoréfractomètre Amagat et F. Jean 339
Méthode de Milliau 339
1° Saponification, préparation et dosage des acides gras. 340
2° Densité 340
Préparation de l'échantillon 341
Température 342
Balance aérothermique de Mohr 343
Vérification de l'appareil. 344
Détermination de la densité 344
Huiles d'olive comestibles 345
3° Action des vapeurs nitreuses (Cailletet) 345
Mode opératoire 345
4° Saponification sulfurique 347
Huiles comestibles 348
Recherche de l'huile d'arachide. 348
Propriétés 349
Acide arachidique. 349
Recherche de l'huile de coton. 352
Propriétés 352
Réaction caractéristique 352
Mode opératoire. 354
Recherche de l'huile de sésame. 356
Propriétés 356
Réaction caractéristique 357
Procédé Milliau. 357
Recherche de l'huile d'œillette 358
Propriétés 359
Réactions caractéristiques 359
Recherche de l'huile de colza. 359
Propriétés 360
Réactions caractéristiques. 360
II. *Analyse des beurres.* — Méthode de M. Müntz 361
I. 1° Odeur de la fumée 362

2° Examen microscopique 363
3° Limpidité de la matière grasse. 364
4° Recherche des huiles végétales 365
a) Recherche de l'huile de coton 365
b) Recherche de l'huile de sésame 366
5° Recherche générale des huiles végétales. 368
II. *Procédés basés sur les propriétés physiques* 368
1° A. Point de fusion des beurres 369
1° B. Point de fusion des acides gras. 369
2° Densité 370
3° Coefficient de dilatation. 373
4° Indice de réfraction. 374
5° Pouvoir rotatoire. 374
Caractères chimiques 374
1° Dosages des acides gras volatiles 374
Fusion et filtration du beurre 375
Saponification. 376
Préparation de la solution de potasse 378
Mise en liberté des acides gras. 378
Distillation des acides gras. 380
Titrage des acides volatils solubles. 382
Titrage des acides volatils insolubles 383
Préparation du tournesol 384
2° Dosage des acides gras fixes. 385
Saponification. 386
Mise en liberté des acides gras 386
Lavage des acides gras. 387
III. *Analyse du lait* 391
Densité 391
Mesure de la crème. 392
Dosage de l'eau et de l'extrait sec. 393
Dosage du beurre. 393
Emploi du lactobutyromètre de M. Marchand 393
Dosage de la caséine, de l'albumine et du sucre de lait. 394
Caséine 395
Albumine. 395
Sucre de lait 395
Dosage des matières minérales. 396
Interprétation des résultats analytiques. Falsifications. . 396
IV. *Titrage des graisses et des suifs* 398
Saponification 398

Mise en liberté des acides gras 399
Détermination du point de fusion. 399
V. *Analyse des savons*. 400
Dosage de l'eau. 400
Dosage des acides gras 401
Dosage de l'alcali total. 401
Dosage de l'alcali libre 402
VI. *Dosage de la matière grasse dans les végétaux, les graines, tourteaux*. 402
VIII. — Séparation des acides tartrique, citrique et malique contenus dans les sucs végétaux. Méthode de M. Lindet. 406
IX. — Dosages des matières sucrées 407
1° *Glucose et saccharose*. 408
2° *Dosage du glucose* 409
1° Procédé par décoloration de la liqueur de Fehling . . 410
Titrage de la liqueur de Fehling 410
Dosage. 412
2° Procédé par pesée du précipité. 413
3° *Dosage du saccharose*. 417
I. Cas où la liqueur à analyser ne contient pas de glucose 417
1° Dosage par inversion 417
Méthode Clerget 419
2° Dosage par emploi du polarimètre 419
Réglage de l'appareil 422
Polarisation. 422
Saccharimètre. 423
4° *Dosage des deux sucres*. 426
X. — Analyses de sucrerie 427
I. *Analyses des betteraves*. 427
Prise d'échantillon 427
Déterminations à effectuer 427
I. Poids moyen. 428
II. Densité du jus 428
III. Détermination du degré saccharimétrique apparent. 429
IV. Sucre pour 100 centimètres cubes de jus. 431
V. Sucre pour 100 grammes de racines 431
VI. Calcul du poids de jus pour 100 de racines. 433
Méthodes directes. 433

Méthodes indirectes 433
VII. Cendres 434
VIII. Evaluation de la matière sèche 434
Dosage de l'eau dans la betterave 434
Dosage de l'eau dans le jus 435
IX. Calcul du quotient de pureté 436
Quotient de pureté apparent 436
Quotient de pureté réel 436
X. Quotient salin 436
XI. Valeur proportionnelle 437
II. *Analyse des cossettes fraîches* 437
III. *Analyse des jus de diffusion* 437
IV. *Analyse des cossettes épuisées* 438
V. *Analyse de la pulpe pressée* 439
Petit jus de diffusion 439
VI. *Analyse des écumes de défécation* 440
Dosage du sucre 440
VII. *Analyse du lait de chaux* 440
VIII. *Analyse du gaz de carbonatation* 441
IX. *Dosage des alcalinités* 442
Alcalinité du jus chaulé avant carbonatation 443
Alcalinité du jus après carbonatation 443
X. *Analyse du jus achevé* 443
XI. *Analyse des sirops de sucrerie* 444
Alcalinité 444
Densité 444
Sucre 444
Cendres 444
XII. *Analyse des masses cuites* 444
Densité 444
Sucre 444
Cendres 445
Alcalinité 445
Quotient de pureté 445
Quotient salin 445
XIII. *Analyse des égouts de turbinage* 446
XIV. *Analyse des sucres* 446
Polarisation 446
Cendres 446

Eau 446
Dosage du glucose 446
Matières organiques. 447
Rendement au coefficient $\frac{4}{2}$ 447
XV. *Analyse des mélasses* 447
Colorimètre de Dubosq 448
XVI. *Analyse des betteraves porte-graines*. 451

XI. — ANALYSE DU RAISIN ET DES FRUITS 451
Constitution de la grappe 452
Constitution du grain 452
Composition de la pulpe. 453
Dosage du ligneux. 453
Composition du jus 453
Densité du jus 454
Extrait. 454
Dosage du sucre 455
Dosage du tartre et des acides libres 455
Dosage des matières azotées 457
Dosage des matières minérales. 457
Exemple d'analyse de raisin 458
Exemple d'analyse de fruit 459

CHAPITRE V

ÉTUDE DES BOISSONS FERMENTÉES

I. — ANALYSE DES ALCOOLS ET EAUX-DE-VIE. 460
Dosage des matières extractives dans les eaux-de-vie . 461
Evaluation des impuretés volatiles totales. Procédé Barbet. 462
Dosage colorimétrique des aldéhydes. 466
Dosage des éthers. Méthode de M. Lindet. 467
Dosage des acides. 468
Dosage des bases. Procédé Lindet. 469
Dosage du furfurol 470
Dosage des alcools supérieurs. Procédé Bardy. . . . 471
Premier cas. 472
Deuxième cas 474

II. — ANALYSE DES VINS. 476
Dosage de l'alcool. 476
Dosage de l'alcool au moyen de l'ébulliomètre de Salleron 480

Dosage de l'extrait sec à 100°. 483
Emploi de l'œnobaromètre de Houdart. 484
Dosage des cendres 487
Dosage de l'acidité. 487
Dosage du bitartrate de potasse 487
Dosage du sucre réducteur. 490
Dosage de la glycérine. 490
Dosage du tannin 491
Dosage de l'acide succinique. 492
Dosage de la mannite 492
Recherche des falsifications 495
Calcul du vinage 495
Calcul du vinage accompagné de mouillage. 496
Recherche du plâtrage. 498
Recherche de l'acide salicylique. 498
Recherche de l'acide tartrique libre. — Dosage de cet acide 499
Recherche du salage. — Dosage du chlorure de sodium 499
Recherche de l'alun 500
Marche systématique à suivre pour reconnaître la nature des matières colorantes étrangères ajoutée au vin 500
Essai sur la craie albuminée 500
Préparation préalable de l'essai 501
Recherche des principales matières colorantes dérivées de la houille. 506
Essais préliminaires 506
Marche méthodique 508
I. Matières colorantes rouges 508
II. Matières colorantes jaunes et orangées. 513
III. Matières colorantes vertes 516
IV. Matières colorantes bleues 517
V. Matières colorantes violettes 519
III. — Analyse des bières 520
Densité. 520
Dosage de l'alcool. 520
Dosage de l'extrait 521
Dosage du glucose. 521
Dosage de la dextrine 522
Dosage des matières albuminoïdes 522
Dosage de la glycérine. 523
Dosage de l'acide carbonique. 523
Dosage des acides volatils et fixes. 524

Dosage des cendres 525
Dosage de l'acide phosphorique. 525
Recherche des falsifications de la bière 527
Addition de glucose 527
Addition d'acide salicylique. 528
Recherche de l'acide sulfureux 528
Examen des cendres. 528
Glycérine. 528
Recherche des succédanés du houblon. 529
. — ANALYSE DES CIDRES 532
Recherche des falsifications du cidre. 533
Addition du glucose 533
Recherche du plomb, du zinc, du cuivre, etc 533
Recherche de l'acide salicylique. 534
Recherche des sulfites. 534
Recherche de la chaux et du carbonate de soude . . . 534
Recherche des matières colorantes 534
Caramel 534
Coquelicot et cochenille 534
Nitro-rhubarbe 534
. — ANALYSE DU VINAIGRE 535
Densité. 535
Acidité totale 535
Dosage de l'extrait. 536
Dosage de la crème de tartre. 536
Dosage des matières réductrices 536
Dosage des cendres 536
Caractères de quelques vinaigres. 536
Vinaigre de vin 536
Vinaigre d'alcool. 537
Vinaigre de cidre et de poiré. 537
Vinaigre de bière 537
Vinaigre de glucose 537
Vinaigre de bois (acide pyroligneux) 537
Recherche des falsifications. 538
Acide sulfurique 538
Acide chlorhydrique. 538

CHAPITRE VI

ANALYSE DES TISSUS

Coton 543
Chanvre 543
Lin 545
Phormium tenax. 545
Laine 546
Soie 546
Marche générale de l'analyse. 546

CHAPITRE VII

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ACÉTONE DANS LES MÉTHYLÈNES

Dissolution 1/5 normale d'iode 551
Dissolution 1/20 normale d'hyposulfite de soude. . . . 551
Dosage. 551
Dosage de l'acétone dans les alcools dénaturés 552

CHAPITRE VIII

DÉTERMINATION DU POINT D'INFLAMMABILITÉ DES PÉTROLES, DES ESSENCES, ETC.

Appareil de Granier 553
Appareil d'Abel et Pinski. 554

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

GEORGES CARRÉ ET C. NAUD, ÉDITEURS
3, RUE RACINE, PARIS

REVUE GÉNÉRALE
DES SCIENCES
PURES ET APPLIQUÉES

Paraissant le 15 et le 30 de chaque mois
PAR LIVRAISONS GRAND IN-8° COLOMBIER RICHEMENT ILLUSTRÉES

ABONNEMENT ANNUEL :
Paris, **20** fr. ; Départements, **22** fr. ; Union postale, **25** fr.

Lorsqu'il y a huit ans un Comité de Savants, d'Ingénieurs et d'Agronomes se constituait pour créer, sous la direction de M. Louis Olivier, la *Revue générale des Sciences*, nul ne pouvait prévoir le rapide essor réservé à cette grande publication, la place non seulement considérable, mais prépondérante, qu'elle allait bientôt prendre dans la littérature scientifique du monde entier, l'influence qu'elle exercerait, dans notre pays, sur la marche des sciences et l'application de leurs conquêtes à la vie pratique.

Groupant les forces scientifiques éparses sur le territoire de la France, attirant aussi à elle les savants de l'Étranger, la *Revue* entreprenait de faire concourir les efforts de tous à l'étude des grands problèmes scientifiques, agronomiques et industriels, que se pose la Société contemporaine.

Tel a été le succès de ce programme qu'il est devenu aujourd'hui inutile d'y insister : la *Revue générale des Sciences* est actuellement répandue dans le monde entier,

ses services universellement appréciés, son autori
partout reconnue ; on peut dire, sans abuser de
mots, qu'elle constitue véritablement une œuvre d'ut
lité publique.

Son domaine embrasse toutes les sciences, depuis les
spéculations les plus élevées de la philosophie scienti-
fique jusqu'au détail le plus précis de l'application.
Signalant le progrès dès qu'il apparaît, elle suit, pas à
pas, les travaux scientifiques depuis le laboratoire du
savant, où les découvertes éclosent, jusqu'à l'usine, où
l'ingénieur et l'industriel les mettent en œuvre.

Indiquons d'abord la composition de chaque livrai-
son. Nous donnerons ensuite un aperçu des principaux
sujets récemment traités dans la *Revue*.

COMPOSITION

DE CHAQUE LIVRAISON DE LA REVUE

Chaque livraison comprend cinq parties :

1° *Une chronique ;*
2° *Plusieurs articles de fond ;*
3° *L'analyse critique des ouvrages récents ;*
4° *Les comptes rendus des travaux soumis aux Sociétés savantes de la France et de l'Étranger ;*
5° *Le relevé des articles récemment publiés par les principaux journaux scientifiques d'Europe et d'Amérique.*

I. Chronique. — Chaque livraison de la *Revue* débu
par la *Chronique des événements scientifiques de la quinzaine écoulée*. Cette chronique se compose d'u
série de petits articles, sortes de notes méthodiqu

ment classées, qui indiquent, en tout ordre de science, les *faits d'actualité*. Visant surtout à *signaler les nouveautés* et à en donner une description exacte, ces notes sont, quand il y a lieu, illustrées de dessins, de gravures et de photographies. Elles sont envoyées à la *Revue* par une pléiade de savants dont chacun se charge de relever les inventions ou procédés nouveaux qui surgissent dans sa spécialité. Toutes sont signées, de telle sorte que le lecteur particulièrement intéressé puisse s'adresser à l'écrivain pour un supplément d'information.

II. Articles de fond. — La deuxième partie de la *Revue*, — de beaucoup la plus développée, — se compose des *articles de fond*, ordinairement au nombre de *quatre*. Ces articles ont pour objet principal d'exposer l'état actuel des *grandes questions scientifiques* à l'ordre du jour.

Il arrive souvent, en science, que tous les éléments requis pour résoudre un problème existent, sans qu'il y paraisse. La solution globale reste latente, inaperçue, tant que les solutions partielles, qui apportent chacune sa part de lumière, demeurent sans lien, disséminées de tous côtés. Il importe de les rapprocher pour arriver, en les additionnant, à la solution complète de la question. De telles synthèses, faites avec critique, sont infiniment précieuses pour le lecteur, qui n'a ni la compétence ni le loisir de colliger sur chaque sujet qui l'intéresse tous les Mémoires qui s'y rapportent. Le chimiste ne peut pas compulser tous les travaux des physiciens, aussi est-il bien aise de lire un article qui les résume. Et il en est ainsi de tous les lecteurs : quelle que soit la spécialité de chacun, tous désirent être *rapidement mis au courant* de la marche générale des sciences adjuvantes de la leur.

Se pourrait-il, d'ailleurs, qu'à une époque où la science pénètre si intimement la vie sociale, chacun restât indifférent aux découvertes qui surgissent en dehors du sillon où il cherche ? Les applications de l'Electricité, les Rayons X, les découvertes dont la glande thyroïde vient d'être l'objet, les tentatives récemment faites en vue de guérir la tuberculose et le cancer, touchent de trop près aux intérêts vitaux de l'humanité, pour ne pas susciter la curiosité universelle : elles s'imposent à l'examen de tous les esprits cultivés.

La *Revue générale des sciences* rend à ses lecteurs l'inappréciable service de leur donner d'*une façon méthodique* la *mise au point* de toutes ces grandes questions d'intérêt général. Chaque fois qu'une découverte importante vient d'être réalisée, à quelque science qu'elle se rapporte, la *Revue* prend soin de la décrire; elle en expose l'*origine*, le *développement*, l'*état actuel*, la *portée* et les *applications*.

Des dessins, graphiques, cartes géographiques, gravures de toutes sortes et photogravures, dus aux meilleurs artistes, sont joints au texte toutes les fois que cela est utile à la clarté de la description.

C'est toujours aux auteurs mêmes des découvertes que la *Revue* a soin de demander ces articles. Elle s'adresse dans ce but aux savants de tous les pays, et c'est là l'un de ses traits les plus originaux. Toute la presse a rendu hommage à l'éclat d'une telle collaboration. Le *Journal de Saint-Pétersbourg* écrivait récemment à ce propos :

« ... Ce qui a valu à la *Revue générale des Sciences* un succès aussi général, c'est qu'elle recueille sa collaboration dans tous les grands centres de la production scientifique, aussi bien à la Société Royale de Londres qu'à l'Académie des Sciences de Paris; aussi bien à Berlin, à Moscou, qu'à Philadelphie ou à Rome.

yant des collaborateurs dans toutes les grandes villes de
pe, la *Revue* compte aussi dans toutes de nombreux lec-
Et ce ne sont pas seulement les savants, les professeurs,
iens, chimistes, biologistes, etc., qui se font un devoir de
: elle a pénétré plus intimement dans la vie de notre société
nporaine ; c'est ainsi que, chez nous, par exemple, elle est
tée par tous ceux qui travaillent au progrès de la science
si par l'élite de nos ingénieurs et de nos industriels. Les
es pratiques qui se préoccupent d'appliquer les résultats
cherches scientifiques, trouvent, en effet, dans la *Revue*, à
u mouvement scientifique pur, — c'est-à-dire de l'exposé
couvertes et des doctrines qu'elles suscitent, — l'indication
ée de toutes les nouveautés scientifiques susceptibles d'in-
r le spécialiste, le praticien, qu'il s'agisse de Médecine,
iculture, d'Industrie ou de Commerce. Là surtout est le
du succès de la *Revue générale des Sciences.* »

(Le *Journal de Saint-Pétersbourg* du 19 avril 1896.)

Journal de Saint-Pétersbourg, qui consacrait ces
s à la *Revue* dans une étude sur le mouvement
tifique en Russie, soulignait, comme on vient de
ir, le haut intérêt de la série d'articles, égale-
très appréciés en France, que la *Revue* fait pa-
sur l'*état actuel et les besoins de nos grandes
tries.*

is ces sujets, et ceux qui se rapportent à la science
ne sont pas les seuls que la *Revue* étudie : elle
aussi, dans ses articles de fond, les questions de
raphie économique, en particulier les *questions
iales.* En de telles matières, la Science a non
ment le droit, mais le devoir d'intervenir. C'est à
le nous renseigner sur la salubrité de nos colonies,
es richesses minérales, forestières ou culturales,
est possible d'en tirer. La *Revue générale des
ces* fait large place à ces études qui, à juste titre,
onnent aujourd'hui l'opinion.

III. Analyse critique des publications nouvelles. — Cette troisième partie de la *Revue* est consacrée à l'analyse détaillée et à la critique de tous les ouvrages importants récemment parus sur les sciences mathématiques, physiques et biologiques et sur les applications de ces sciences à l'Art de l'Ingénieur, à la Construction mécanique, à l'Agriculture, à l'Industrie, à l'Hygiène publique et à la Médecine.

Ces résumés sont assez détaillés pour dispenser le plus souvent le lecteur de se reporter aux ouvrages originaux.

Toutes ces analyses bibliographiques sont faites par des *spécialistes* et signées de leurs noms.

IV. Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes. — Cette quatrième partie de la *Revue* expose les travaux présentés aux principales Académies et Sociétés savantes de la France et de l'Etranger :

Académie des Sciences de Paris ;
Académie de Médecine ;
Société de Biologie ;
Société française de Physique ;
Société Chimique de Paris ;
Société Royale de Londres ;
Société de Physique de Londres ;
Société de Chimie de Londres ;
Société Royale d'Edimbourg ;
Société anglaise des Industries chimiques ;
Académie des Sciences d'Amsterdam ;
Etc., etc...

La *Revue* a tenu à publier, dès leur apparition, l'analyse détaillée des travaux soumis aux principales sociétés savantes de l'Étranger. Dans ce but elle a organisé, avec le concours de certains de leurs membres, un *service régulier de correspondance*. Les comptes rendus que la

Revue reçoit de ces savants offrent d'autant plus d'intérêt que les bulletins de la plupart des Sociétés de l'Etranger ne paraissent que très longtemps, quelquefois un an, après les séances. En donnant par anticipation un résumé détaillé de ces travaux, la *Revue* rend à tous les chercheurs un service inestimable.

V. Relevé des sommaires des journaux scientifiques de la France et de l'Etranger. — Dans un *Supplément* qui accompagne toutes ses livraisons, la *Revue générale des Sciences* publie la liste de tous les articles originaux récemment parus dans les principaux journaux scientifiques du monde entier. Les sommaires d'environ 200 de ces périodiques sont ainsi relevés ; les titres de tous leurs articles sont cités *en français*, avec la mention du nom de l'auteur et de la date de la publication du fascicule qui les contient. Plus de quatre cents articles ou mémoires sont ainsi cités dans chaque livraison.

Ce vaste répertoire de la production scientifique actuelle est infiniment précieux aux travailleurs qui, grâce au mode de classement adopté, trouvent tout de suite, dans le relevé des périodiques, l'ordre de science qui les intéresse.

Comme on le voit, ces cinq parties de la *Revue*, régulièrement représentées dans chaque livraison, sont disposées de telle sorte, que l'ENSEMBLE DE LA PRODUCTION SCIENTIFIQUE CONTEMPORAINE se trouve revisé, d'une part avec assez de détail pour qu'aucun travail de valeur n'échappe au spécialiste intéressé, d'autre part avec assez d'ampleur, de critique et de méthode, pour fixer nettement dans l'esprit du lecteur l'*état précis du progrès théorique et pratique en chaque science*.

Tous ceux qui, à des titres divers, s'y intéressent, — savants, hommes de laboratoire, professeurs, chimistes, médecins, ingénieurs, agronomes, industriels, gens du monde curieux des choses de l'esprit, — trouvent dans la *Revue générale des Sciences* le TABLEAU COMPLET DU MOUVEMENT SCIENTIFIQUE ACTUEL.

Voici un aperçu des principaux sujets récemment traités dans la *Revue* :

PRINCIPAUX SUJETS

RÉCEMMENT TRAITÉS DANS LA REVUE

Ces sujets sont relatifs : 1° à la *Science pure* ; 2° à l'*Industrie* ; 3° à l'*Agronomie* ; 4° à la *Géographie économique*.

I. — Science pure.

Les articles consacrés à ces sujets portent sur toutes les sciences ; ils insistent particulièrement sur celles où des tendances nouvelles se font jour ; et ils s'attachent à montrer, en chacune, l'orientation actuelle des recherches, les voies où les travaux en cours se trouvent engagés.

Les *Mathématiques* ne sont traitées que dans la mesure où il est possible de les exposer sans calculs. Dans ces sciences, ce sont les *idées*, et non pas les formules, que la *Revue* s'applique à indiquer.

En *Physique*, ce sont les faits d'observation et d'expérience conduisant à des conceptions nouvelles, qui ont naturellement la plus large part. L'*Optique* et l'*Electricité*, dont les théories se trouvent comme renouvelées à la suite des travaux de Hertz, de Lénard et de Rœntgen, notamment l'Electricité, si féconde en applications de toutes sortes, sont, dans la *Revue*, l'objet de nombreuses études. Il n'est guère de livraison de ce recueil qui ne leur consacre, sinon un article développé, tout au moins quelques notices très substantielles.

Une autre branche de la Physique, qui a pris, dans notre société, une importance exceptionnelle, la *Photographie*, est aussi, comme il convient, largement représentée. De nombreux articles dus aux spécialistes les plus éminents lui sont régulièrement consacrés.

La *Chimie physique*, science toute d'actualité ; la *Chimie minérale*, à laquelle semblent revenir beaucoup de chercheurs ; la *Chimie organique*, dont le domaine ne cesse de s'étendre ; la *Chimie physiologique*, si utile au biologiste et au médecin, occupent, dans la *Revue*, la grande place à laquelle l'intérêt philosophique de leurs doctrines et l'importance de leurs applications leur donnent droit.

La *Géologie*, actuellement en pleine évolution, les sciences biologiques, la *Physiologie* des plantes, des Animaux et de l'Homme, la *Médecine* et l'*Hygiène*, objets de tant de progrès, voient toutes leurs doctrines, toutes leurs conquêtes soigneusement exposées dans la *Revue générale des Sciences*.

Sous l'influence des travaux de laboratoire, la Pathologie subit une véritable révolution. La *Revue* s'attache à bien marquer le caractère de cette métamorphose. Elle a soin de décrire toutes les nouveautés, toutes les découvertes qui se produisent dans le vaste champ des

sciences médicales, qu'il s'agisse de *Médecine* ou de *Chirurgie*, de neuro-pathologie, de maladie organique ou d'infection virulente.

En *Hygiène*, les questions à l'ordre du jour relatives à l'hygiène infantile, à l'étiologie des maladies épidémiques ou endémiques, aux mesures préventives destinées à combattre ces fléaux, sont décrites en détail. La *Revue* expose aussi les conventions internationales, les grandes entreprises publiques, les travaux d'amenée d'eau et d'assainissement dont se préoccupent les Gouvernements, les grandes agglomérations urbaines, les autorités régionales et locales.

Voici, à titre de **spécimens**, quelques-uns des articles que la *Revue* a récemment consacrés à ces questions :

1. Les Bactéries fossiles et leur œuvre géologique	**M. Bernard Renault** Assistant au Muséum.
2. Le Laboratoire Cryogène de Leyde.	**M. Emile Mathias** Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Toulouse.
3. La Fluoroscopie.	**M. M.-C. Gariel** Professeur de Physique à la Faculté de Médecine de Paris.
4. Le principe de l'évolution et la controverse entre Herbert Spencer et Lord Salisbury.	**M. Edmond Perrier** de l'Académie des Sciences.
5. Les récentes études sur les Faunes les plus anciennes	**M. J. Bergeron** Sous-Directeur du Laboratoire de Géologie à la Sorbonne.
6. La reproduction du mouvement en Photographie, d'après les expériences de MM. A. et L. Lumière a la *Revue générale des Sciences.*	**M. A. Gay** Ancien élève de l'Ecole Polytechnique.
7. Les nouveautés dans la Photographie des couleurs	**MM. A. et L. Lumière**

8. La nature de l'Argon	**Lord Rayleigh** de la Société Royale de Londres. **M. William Ramsay** de la Société Royale de Londres.
9. Une nouvelle classe de Composés du Chrome. Les découvertes de M. Recoura	**M. Guichard**
10. Le régime de la Sardine	**M. Fabre-Domergue** Directeur du Laboratoire de zoologie maritime de Concarneau.
11. La structure des Balkans	**M. A. de Lapparent**
12. Les Rayons X.	**M. W. Rœntgen** Professeur de Physique à l'Université de Wurtzbourg.
13. Les Rayons Cathodiques et les Rayons Rœntgen.	**M. H. Poincaré** de l'Académie des Sciences.
14. Expériences sur les Rayons X. .	**Lord Kelvin** Ancien Président de la Société Royale de Londres.
15. La Technique et les récentes applications de la Photographie de l'Invisible	**M. C. Raveau** Chef des travaux du Laboratoire de Physique à la Sorbonne. **M. G. Meslin** Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Montpellier.
16. Radiographie du corps entier d'un enfant	**Dr A. Imbert** Professeur de Physique biologique à la Faculté de Médecine de Montpellier. **Dr Bertin-Sans** Assistant de Physique biologique à la Faculté de Médecine de Montpellier.
17. La détermination du Sexe	**M. L. Cuénot** Chargé de cours de Zoologie à la Faculté des Sciences de Nancy.
18. Les idées de M. Yves Delage sur les grands problèmes de la Biologie générale	**M. G.-C. Bourne** Fellow de New-College (Oxford).
19. L'état actuel de nos connaissances sur les Venins	**M. C. Phisalix** Assistant au Muséum.
20. Le Sérum anti-pesteux du Docteur Yersin.	**M. C. Huart** Consul de France à Canton.

21. Les récentes découvertes sur la Fonction Thyroïdienne.	**Dr Allyre-Chassevant** Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
22. Les Humeurs et les Organes antitoxiques	**Dr A. Charrin** Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
23. Les Infections non bactériennes.	**Dr H. Roger** Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
24. Les Injections de Sérum artificiel	**M. Maurice Fontoynont** Interne des Hôpitaux.

Indépendamment de ces études qui se succèdent, dans la *Revue*, selon les exigences de l'actualité, ses livraisons du 30 de chaque mois renferment chacune un grand article consacré à la revision des récents progrès d'une science particulière. Exemples :

1. Revision annuelle des progrès de l'Astronomie	**M. F. Tisserand** Membre de l'Académie des Sciences. Directeur de l'Observatoire de Paris. **M. J. Janssen** Membre de l'Académie des Sciences. Directeur de l'Observatoire de Meudon.
2. Revision annuelle des progrès de la Physique	**M. M.-C. Gariel** Professeur de Physique à la Faculté de Médecine de Paris.
3. Revision annuelle des progrès de la Chimie pure.	**M. A. Etard** Répétiteur de Chimie à l'École Polytechnique.
4. Revision annuelle des progrès de la Géologie	**M. Emile Haug** Chef des Travaux de Géologie à la Faculté des Sciences de Paris.
5. Revision annuelle des progrès de la Botanique.	**M. L. Mangin** Professeur au Lycée Louis-le-Grand.
6. Revision annuelle des progrès de la Zoologie	**M. R. Kœhler** Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

7. Revision annuelle des progrès de l'Anatomie.	**M. H. Beauregard** Assistant au Muséum.
8. Revision annuelle des progrès de l'Hygiène.	**M. P. Langlois** Chef des Travaux de Physiologie à la Faculté de Médecine de Paris. **M. L. Olivier** Docteur ès sciences.
9. Revision annuelle des progrès de la Chirurgie	**M. H. Hartmann** Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, Chirurgien des Hôpitaux.
10. Revision annuelle des progrès de la Médecine.	**M. A. Létienne**

Ces grandes études résument avec le plus grand soin les acquisitions des diverses sciences, en précisent l'état actuel, et permettent d'apprécier, en chacune, le sens et l'importance du progrès.

II. — Industrie.

Dans presque toutes ses livraisons la *Revue* consacre une étude à une récente application de la science soit à la *Mécanique*, soit à l'*Art de l'Ingénieur*, soit à la *Métallurgie*, soit à quelqu'une de nos *grandes industries chimiques*.

Voici plusieurs **spécimens** de ces articles :

1. Les récents progrès de la Construction navale aux Etats-Unis.	**M. Croneau.** Professeur à l'Ecole d'Application du Génie maritime.
2. Les nouveaux Toueurs a adhérence magnétique.	**M. E. Avril** Ingénieur civil.
3. Les nouveautés dans la Grande Industrie Chimique	**M. L. Pigeon** Prof. à la Faculté des Sciences de Dijon.
4. Les nouvelles expériences de M. Donkin sur la marche économique de la Machine a Vapeur .	**M. V. Dwelshauvers** Professeur de Mécanique à l'Université de Liège.

5.	La surchauffe de la Vapeur dans l'Industrie	**M. Aimé Witz** Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.
6.	La fabrication des Extraits tannants	**M. Ferdinand Jean** Ancien chimiste de la Bourse du Commerce.
7.	Les récents progrès de la Fermentation alcoolique industrielle.	**M. Lucien Lévy** Professeur à l'École des Industries agricoles de Dou
8.	L'Analyse commerciale des matières soumises a l'impôt	**M. F. Dupont** Secrétaire général de l'Association des Chimistes de Sucrerie.
9.	Un nouveau système de Traction électrique : le Tramway Claret-Wuilleumier	**M. P. Lauriol** Ingénieur des ponts et chaussé
10.	L'application des Courants triphasés dans les Sucreries et les Raffineries.	**M. D. Korda** Ingénieur de la Compagnie de Fives-Lille.
11.	La loi de variation de la Force électromotrice appliquée a un Alternateur en influence-t-elle le rendement ?	**M. A. Gay** Ancien élève de l'École Polytechnique
12.	Les Torpilleurs sous-marins	**M. Pesse** Ingénieur des Arts et Manufactures.
13.	Les récents perfectionnements du Phonographe	**M. G. Lavergue** Ingénieur civil des Mines.
14.	L'Electro-Chimie de l'Aluminium et des Carbures métalliques.	**M. D. Korda** Ingénieur de la Compagnie de Fives-Lille.
15.	La Stérilisation de l'Eau par l'Ozone	**Dr J. Répin** Attaché à l'Institut Pasteur
16.	Le Concours de la Ville de Paris pour la Stérilisation des eaux de rivière destinées a la Boisson	**M. P. Lauriol** Ingénieur des ponts et chaus
17.	L'influence du froid sur les qualités des Métaux en Mécanique.	**M. E. Demenge** Ingénieur des ponts et chaus
18.	Le Comparateur du Ct Hartmann pour mesurer la dilatation des Métaux	**M. G. Charpy** Docteur ès sciences.
19.	Sur quelques progrès de la Photographie pratique.	**M. E. Silz**

Il convient aussi d'appeler l'attention sur une autre classe d'articles industriels, dont la *Revue* a conçu le programme et dont elle poursuit, depuis un an, la publication régulière. Nous voulons parler des MONOGRAPHIES qu'elle consacre à l'ÉTAT ACTUEL DES GRANDES INDUSTRIES.

Chaque grande industrie (1) est, dans la *Revue*, l'objet d'une monographie détaillée, due à un CHIMISTE, à un INGÉNIEUR notoirement compétent, ou à un MANUFACTURIER ayant conquis, dans la défense des intérêts *généraux* de l'industrie qu'il exerce, une éclatante autorité.

Ces monographies industrielles s'attachent à bien mettre en évidence dans chaque cas :

1° L'*application des méthodes scientifiques au perfectionnement des procédés de fabrication ;*

2° Le *régime économique*, notamment les résultats des dernières lois de douane ;

3° Les *conditions sociales du travail.*

Ces grands articles indiquent, pour chaque industrie, les conditions dans lesquelles elle s'est développée, les causes de son essor, son état actuel, l'outillage qu'elle exige, le détail des opérations qu'elle requiert, la façon dont la science y intervient, les problèmes que celle-ci a successivement résolus et ceux dont on doit lui demander la solution. On y trouve aussi, très soigneusement exposé, avec *cartes et diagrammes* à l'appui, tout ce qui concerne la répartition et l'expansion géographique de l'industrie considérée, ses débou-

(1) C'est à dessein que nous disons « une industrie » et non pas un établissement industriel, une usine. La *Revue* ne consacre JAMAIS un article à la description d'une manufacture, entreprise privée d'un industriel ou d'une compagnie. Elle traite, ce qui est bien différent, de chaque industrie, considérée *dans son ensemble.*

chés, son importance comme élément de la richesse publique, ses statistiques, les cours de ses matières premières et de ses produits, les fluctuations de sa prospérité en rapport avec les régimes économiques qui lui ont été imposés, ses besoins actuels, les dispositions législatives qu'elle réclame, l'aide que ses syndicats lui apportent, la façon dont le travail manuel y est organisé et rémunéré, les dispositions prises pour ou par les ouvriers en vue d'assurer leur bien-être, enfin la comparaison de l'état de la même industrie en France et à l'Étranger.

Ces grandes monographies permettent au lecteur de se faire une idée exacte des FORCES INDUSTRIELLES de notre pays ; elles fournissent à l'*Économiste* et au *Législateur* des éléments d'appréciation qui leur font défaut aujourd'hui et devraient cependant être à la base de tous leurs travaux ; elles appellent l'attention du *Savant* sur les questions techniques qui sollicitent son concours ; elles donnent au *Praticien* la vue élevée des choses de son métier, au *Commerçant*, au *Financier*, à l'*Administrateur* les moyens d'apprécier sainement la valeur des entreprises qui les intéressent.

Voici les sujets traités dans les diverses monographies industrielles déjà parues dans la *Revue* :

L'ÉTAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE DES PÊCHES MARITIMES EN FRANCE	**M. G. Roché** Inspecteur principal des Pêches maritimes.
L'ÉTAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE SUCRIÈRE EN FRANCE	**M. E. Urbain** Chimiste de Sucrerie. **M. L. Lindet** Professeur de Technologie à l'Institut Agronomique.
L'ÉTAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE DES CHAUX HYDRAULIQUES ET DES CIMENTS EN FRANCE	**M. E. Candlot.**

L'Industrie des Suifs comestibles et industriels	**M. F. Jean.** **M. J. Jean** Chimistes industriels.
L'état actuel de l'Industrie de l'Acide sulfurique	**M. E. Sorel** Professeur suppléant au Conservatoire des Arts et Métiers.
L'état actuel du Travail du Fer et de l'Acier	**M. E. Demenge** Ingénieur civil.
L'état actuel de l'Industrie des Phosphates et Superphosphates en France	**M. E. Sorel** Professeur suppléant au Conservatoire des Arts et Métiers.
L'état actuel de la Verrerie et de la Cristallerie en France	**M. E. Damour** Ancien Ingénieur de la Verrerie de Folembray. **M. G. Guéroult** Ancien Sous-Directeur des Cristalleries de Baccarat.
L'état actuel de l'Industrie des Eaux-de-Vie et Liqueurs en France.	**M. X. Rocques** Ancien Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.
L'état actuel de la Fabrication de la Fonte en France	**M. A. Pourcel** Ancien chef de Service des Hauts-Fourneaux et Aciéries de Terrenoire.
L'état actuel de la Navigation intérieure en France	**M. A. de Bovet** Directeur de la Compagnie de Touage de la Basse-Seine et de l'Oise.
L'état actuel de la Féculerie en France	**M. L. Laze** Ingénieur-chimiste.

III. — Agronomie.

Les applications des Sciences à l'Agriculture sont exposées dans la *Revue* par les agronomes les plus éminents de notre pays.

Tous les ans M. P.-P. Dehérain, de l'Académie des Sciences, professeur au Muséum et à l'École nationale d'Agriculture de Grignon, traite, en un grand article, des progrès agronomiques accomplis depuis un an.

Mais, toute l'année, à mesure que se produisent
ressantes nouveautés, divers spécialistes les fon
naître aux lecteurs. Ceux-ci se trouvent ainsi
tamment tenus au courant du mouvement agrono
actuel, comme le montrent les articles suivants
ment parus :

1. La lutte actuelle contre le Black Rot	**M. D. Zol** Professeur à l' d'Agriculture de G
2. Les Cartes agronomiques communales	**M. A. Carı** Membre de l'Acad Sciences, Inspe en chef des Mi
3. La Laiterie moderne et l'Industrie du Lait concentré	**M. R. Le** Professeur à l'I d'Agriculture de G
4. Un Nouveau Système de Drainage.	**M. E. Ris** Directeur de l'I Agronomiqu **M. G. Wé** Directeur des E à l'Institut Agron
5. Les Moteurs a Pétrole en Agriculture	**M. A. Ga** Ancien élève de Polytechniqu

Comme pour nos industries, la *Revue* a voulu
consacrer à chacune de nos grandes culture
monographie particulière.

Voici quelques exemples de ces monographies
coles :

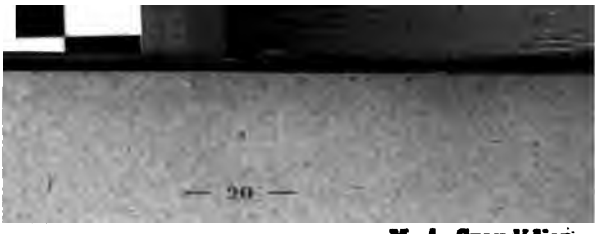
L'état actuel de la Culture des Plantes ornementales en Algérie. . . .	**M. H. Rivi** Directeur du Jardi du Hamma, à
L'état actuel de la Culture de la Betterave en France	**M. A. Larbal** Professeur à l' d'Agriculture du Pa **M. L. Malp** Professeur à l' d'Agriculture du Pa
L'état actuel de l'Apiculture en France.	**M. R. Hon** Professeur sp d'Agriculture du Pu

L'État actuel de l'Aviculture en France	**M. C. Voitellier** Professeur départemental d'Agriculture à Meaux.
L'État actuel de la Vinification en France	**M. L. Roos** Directeur de la Station Œnologique de l'Hérault.
L'État actuel de la Vinification en Algérie	**M. J. Dugast** Directeur de la Station Agronomique d'Alger.
L'État actuel de la Culture de l'Orge de brasserie et du Houblon en France	**M. A. Larbalétrier** Professeur à l'Ecole d'Agriculture du Pas-de-Calais.

IV. — Géographie économique.

La *Revue* s'applique, enfin, à faire connaître le progrès de l'exploration et de la colonisation, l'état actuel de nos possessions et des pays soumis à notre Protectorat. Sur ces sujets elle a notamment publié :

Le Protectorat de la France en Tunisie	**M. E. Levasseur** Membre de l'Institut.
Les Anglais a Zanzibar	**M. H. Dehérain** Professeur à l'Ecole Monge.
Le Congo français	**M. J. Deloncle** Sous-Directeur au Ministère des Colonies.
Les Produits végétaux du Congo français	**M. L. Lecomte** Explorateur au Congo.
La Géologie et les Mines du bassin du Niari	**M. M. Bertrand** Professeur de Géologie à l'Ecole Supérieure des Mines.
Création d'une Voie de communication du Stanley-Pool a la Mer	**M. A. Cornille** Capitaine du Génie. **M. J. Goudard** Capitaine du Génie.
Le Soudan français L'Expansion française en Afrique	**M. XXX**
Les Conditions sanitaires de l'Afrique intertropicale	**Dr G. Treille** Directeur de la Santé aux Colonies.



LES HOVAS DE MADAGASCAR.	**M. A. Grandidier** Membre de l'Institut.
L'ÉTAT DU COMMERCE A MADAGASCAR ET L'AVENIR ÉCONOMIQUE DE L'ILE. . . .	**M. G. Foucart** Chargé de missions à Madagascar.

Spécialement sur la Tunisie, la *Revue* a publié :

1. LA NATURE TUNISIENNE.	**M. Marcel Dubois** Professeur de Géographie coloniale a la Sorbonne.
2. LES GRANDES ÉTAPES DE LA CIVILISATION EN TUNISIE.	**M. G. Boissier** Secrétaire perpétuel de l'Académie française.
3. LES GRANDS TRAVAUX D'ART ET LES AMÉNAGEMENTS AGRICOLES DES ROMAINS EN TUNISIE.	**M. F. Gauckler** Directeur du Service des Antiquités et des Arts de la Régence de Tunis
4. LA POPULATION ET LES RACES EN TUNISIE.	**M. J. Bertholon** Médecin a Tunis.
5. L'ASPECT DE LA CIVILISATION INDIGÈNE ACTUELLE EN TUNISIE. . . .	**M. G. Deschamps** Ancien élève de l'Ecole Normal Supérieure et de l'Ecole d'Athènes.
6. LES CONDITIONS SANITAIRES ET L'HYGIÈNE EN TUNISIE	**M. A. Loir** Directeur de l'Institut Pasteur de Tunis.
7. LA GÉOLOGIE, LES CARRIÈRES ET LES MINES EN TUNISIE	**M. E. Haug** Chef des Travaux pratiques de Géologie à la Sorbonne. **M. R. Cagnat** Professeur au Collège de France Membre de l'Institut. **M. E. de Fages** Ingénieur des ponts et chaussées de la Regence.
8. LES FORÊTS ET LA QUESTION DU REBOISEMENT EN TUNISIE.	**M. G. Loth** Professeur au Lycée Carnot à Tunis.
9. L'ACCLIMATATION VÉGÉTALE EN TUNISIE	**M. M. Cornu** Professeur au Muséum.
10. L'AGRICULTURE EN TUNISIE	**M. L. Grandeau** Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Nancy.

11. La culture de l'Olivier en Tunisie	**M. de Lesp assse Lange_c** Président de la Chambre mixte de Commerce et d'Agriculture du Sud de la Tunisie.
12. Les conditions économiques et sociales de la colonisation agricole en Tunisie	**M. J. Chailley-Bert** Secrétaire général de l'Union Coloniale française.
13. Les Industries des Indigènes en Tunisie	**M. J. Fleury** Chef de Bureau de S. M. le Bey.
14. Les Industries des Européens en Tunisie	**M. Robert** Vice-Président de la Chambre mixte de Commerce et d'Agriculture du Sud de la Tunisie. **M. X. Rocques** Chimiste-conseil du Domaine de Potinville. **M. J. Deiss** Membre de la Chambre de Commerce de Marseille.
15. Les rapports de la Tunisie avec le marché européen	**M. G. Wolfrom** Attaché à la Résidence générale, à Tunis.
16. Les relations commerciales de la Tunisie avec le Sahara et le Soudan	**M. le L'-C' Rébillet** Chef de la Maison militaire de M. le Résident général, à Tunis.
17. Les Travaux publics de la Régence	**M. E. de Fages** Ingénieur des ponts et chaussées de la Régence.
18. L'état actuel des Services scientifiques et de l'Instruction publique en Tunisie	**M. R. Versini** Professeur au Lycée d'Aix
19. La Statistique de la Tunisie	**M. V. Turquan** Directeur de la Statistique au Ministère du Commerce.
20. L'œuvre administrative de la France en Tunisie	**M. E. Levasseur** Membre de l'Académie des Sciences morales et politiques.

Les Hovas de Madagascar.	**M. A. Grandidier** Membre de l'Institut.
L'état du commerce a Madagascar et l'avenir économique de l'île. . . .	**M. G. Foucart** Chargé de missions à Madagascar.

Spécialement sur la Tunisie, la *Revue* a publié :

1. La Nature Tunisienne.	**M. Marcel Dubois** Professeur de Géographie coloniale à la Sorbonne.
2. Les grandes Étapes de la Civilisation en Tunisie.	**M. G. Boissier** Secrétaire perpétuel de l'Académie française.
3. Les grands Travaux d'Art et les Aménagements agricoles des Romains en Tunisie.	**M. F. Gauckler** Directeur du Service des Antiquités et des Arts de la Régence de Tunis
4. La Population et les Races en Tunisie	**M. J. Bertholon** Médecin à Tunis.
5. L'aspect de la Civilisation indigène actuelle en Tunisie. . . .	**M. G. Deschamps** Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure et de l'Ecole d'Athènes.
6. Les conditions sanitaires et l'hygiène en Tunisie	**M. A. Loir** Directeur de l'Institut Pasteur de Tunis.
7. La Géologie, les Carrières et les Mines en Tunisie	**M. E. Haug** Chef des Travaux pratiques de Géologie à la Sorbonne. **M. R. Cagnat** Professeur au Collège de France Membre de l'Institut. **M. E. de Fages** Ingénieur des ponts et chaussées de la Régence.
8. Les Forêts et la question du reboisement en Tunisie.	**M. G. Loth** Professeur au Lycée Carnot à Tunis.
9. L'Acclimatation végétale en Tunisie	**M. M. Cornu** Professeur au Muséum.
10. L'Agriculture en Tunisie	**M. L. Grandeau** Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Nancy.

L'état actuel de l'Aviculture en France.	**M. C. Voitellier** Professeur départemental d'Agriculture à Meaux.
L'état actuel de la Vinification en France.	**M. L. Roos** Directeur de la Station Œnologique de l'Hérault.
L'état actuel de la Vinification en Algérie	**M. J. Dugast** Directeur de la Station Agronomique d'Alger.
L'état actuel de la Culture de l'Orge de brasserie et du Houblon en France.	**M. A. Larbalétrier** Professeur à l'École d'Agriculture du Pas-de-Calais.

IV. — Géographie économique.

La *Revue* s'applique, enfin, à faire connaître le progrès de l'exploration et de la colonisation, l'état actuel de nos possessions et des pays soumis à notre Protectorat. Sur ces sujets elle a notamment publié :

Le Protectorat de la France en Tunisie	**M. E. Levasseur** Membre de l'Institut.
Les Anglais a Zanzibar	**M. H. Dehérain** Professeur à l'École Monge.
Le Congo français	**M. J. Deloncle** Sous-Directeur au Ministère des Colonies.
Les Produits végétaux du Congo français	**M. L. Lecomte** Explorateur au Congo.
La Géologie et les Mines du bassin du Niari	**M. M. Bertrand** Professeur de Géologie à l'École Supérieure des Mines.
Création d'une Voie de communication du Stanley-Pool a la Mer.	**M. A. Cornille** Capitaine du Génie. **M. J. Goudard** Capitaine du Génie.
Le Soudan français	**M. XXX**
L'Expansion française en Afrique	
Les Conditions sanitaires de l'Afrique intertropicale	**Dr G. Treille** Directeur de la Santé aux Colonies.

APPRÉCIATIONS DE LA PRESSE

SUR LA « REVUE GÉNÉRALE DES SCIENCES »

Les articles de la *Revue*, — précisément parce qu'ils apportent des *arguments et des faits d'ordre scientifique* à la discussion des questions d'intérêt général, — sont souvent cités au cours des débats parlementaires ; les feuilles politiques leur font de fréquents emprunts et ont ainsi l'occasion de leur rendre hommage.

Nous ne rapporterons pas ici les appréciations élogieuses que les grands journaux de Paris (*le Temps, les Débats*, *le Gaulois*, *le Figaro*, *le Monde*, etc...), des Départements (plus de 300), et de l'Etranger (*Times*, plus de 200 périodiques, etc...), — ont, en bien des circonstances, émises sur la *Revue*. Contentons-nous de reproduire l'article suivant, dans lequel le *Journal des Débats* juge ainsi l'œuvre de la *Revue générale des Sciences* :

« La science a cessé d'être le domaine de quelques-uns. Elle pénètre notre existence, et nul homme du monde ne peut s'affranchir de la nécessité de se tenir au courant de ses découvertes et de ses progrès.

« Aussi a-t-on vu se multiplier, en ces dernières années, les journaux dits « scientifiques ». Le nombre de ces feuilles démontre qu'un nouveau besoin est né dans l'esprit public, qu'une curiosité s'est ouverte à ce qui, naguère encore, paraissait un mystère interdit à la foule.

« Il s'en faut, cependant, que toutes ces publications méritent créance. La plupart n'ont de scientifique que le nom. Comme si elles avaient peur d'effrayer leurs lecteurs en les initiant vraiment à la science, elles croient faire assez en leur donnant chaque

semaine, à côté de vagues dissertations sans conclusion, recettes d'hygiène, de photographie, d'électricité usuelle, encore des statistiques incohérentes ayant une fois pour objet le nombre de kilomètres parcourus en un jour par tous les vélocipédistes du monde entier, une autre fois la quantité de becs de gaz par groupe de dix mille habitants dans les principales villes de l'Europe.

« Une seule revue a, depuis six ans, trouvé le moyen de rester constamment scientifique, dans le sens le plus élevé du terme, tout en se maintenant pratique et accessible à tous les esprits cultivés : c'est la *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, couramment appelée la « *Revue Verte* ».

« Le domaine de cette Revue est des plus vastes : c'est, en réalité, celui de la science tout entière, méthodiquement étudiée et considérée depuis ses principes jusqu'au détail de ses applications.

« Un tel programme n'est réalisable qu'avec une direction sans cesse en éveil et bien consciente de son rôle. Il ne faut pas croire, en effet, que, pour faire une Revue, il suffise d'imprimer bout à bout des articles, mêmes savants, recueillis au hasard des rencontres. Il faut choisir, dans chaque département de la Science, les sujets à traiter et, pour chacun d'eux, l'écrivain le plus autorisé. Il faut, en outre, combiner ces articles de telle sorte que, dans chaque Science, leur ensemble donne au lecteur le tableau complet des progrès récents, l'exacte mise au point des questions à l'ordre du jour.

« Or, dans la *Revue générale des Sciences*, — et c'est là un trait qui la distingue entre toutes, — ce souci de la méthode et de l'équilibre se sent à chaque page. L'étendue de chaque article est proportionnée à l'importance et à l'actualité du sujet ; et, quelle que soit la question traitée, elle est toujours exposée par un spécialiste hautement compétent.

« Aussi ce recueil est-il devenu, non seulement en France, mais dans le monde, le trait d'union des savants et du public. Chaque fois qu'ils ont une découverte à exposer, une communication d'intérêt général à présenter, c'est à la *Revue Verte* que recourent les maîtres de la science : les Bouchard, Lippmann, Milne-Edwards, Grandidier, Cornu, Marey, Poincaré, Bertrand, Berthelot, Dehérain, Janssen, Crookes, Ramsay, Ostwald, Rœntgen, etc., etc.

« A côté des articles de ces savants, — qui tiennent ses lecteurs

au courant de tous les faits d'ordre scientifique qu'un homme instruit doit connaître, — la *Revue* fait large part aux préoccupations pratiques de la société moderne. C'est ainsi qu'elle accorde un développement particulier aux questions agronomiques, industrielles et coloniales.

« Il serait superflu de rappeler, à ce propos, l'importance de l'enquête qu'elle a instituée pour faire connaître l'état actuel et les besoins de nos grandes industries urbaines et rurales. Ses monographies agricoles et industrielles ne sont pas seulement précieuses aux praticiens : elles attirent actuellement l'attention de tous ceux qui se préoccupent des destinées de notre pays.

« C'est pour répondre à la même patriotique curiosité que la *Revue* a entrepris de faire paraître une série d'articles sur la géographie, les ressources minérales, forestières, culturales et commerciales de nos possessions d'outre-mer. On sait, notamment, avec quelle faveur a été accueillie, dans le monde entier la livraison de la *Revue* consacrée à « *Ce qu'il faut connaître de Madagascar* ».

« Cette riche variété d'études, savamment associées, de façon à tenir le public au courant de tout le mouvement scientifique contemporain, a concilié à la *Revue générale des Sciences* les sympathies du public instruit ; et c'est un signe heureux que, dans notre démocratie, un recueil de haute science obtienne le succès en intervenant aussi directement dans les affaires de notre pays. »

(Extrait du *Journal des Débats* du 4 mars 1896.)

L'ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE

REVUE HEBDOMADAIRE D'ÉLECTRICITÉ

PARAISSANT LE SAMEDI

DIRECTEUR SCIENTIFIQUE : J. BLONDIN

ABONNEMENTS

FRANCE et ALGÉRIE : **50** francs. — UNION POSTALE : **60** francs.

Les abonnements partent du commencement de chaque trimestre.

Prix du Numéro : 1 Franc.

Lorsqu'en septembre 1894 *La Lumière Electrique* cessa brusquement de paraître, l'émoi fut grand parmi tous ceux, savants et industriels, qui s'occupent d'électricité. C'était, en effet, un recueil universellement apprécié, dont la collection constitue aujourd'hui une sorte d'encyclopédie de la Science électrique et de ses applications, où tous les faits nouveaux, toutes les découvertes récentes se trouvent consignés et étudiés avec les développements qu'ils comportent.

Combler le vide laissé dans la Presse scientifique par la disparition de cet important organe s'imposait. C'est dans ce but que, groupant les principaux collaborateurs de ce recueil et y adjoignant des éléments nouveaux en vue d'accentuer son double caractère industriel et scientifique, **L'Éclairage Électrique** a été fondé. Publié sous le même format, avec la même périodicité, aussi largement illustré que *La Lumière Électrique*, **L'Éclairage Électrique**, qui paraît régulièrement depuis le 15 septembre 1894, a su conserver, et même, suivant

IV. **Bibliographie.** — Tout ouvrage important publié en France ou à l'étranger et se rapportant à l'électricité est l'objet d'une analyse critique absolument impartiale, assez étendue pour indiquer au lecteur la valeur de l'ouvrage et la nature de son contenu.

V. **Chronique.** — Sous les rubriques : *L'Industrie électrique en France* et l'*Industrie électrique à l'étranger*, sont donnés chaque semaine des renseignements très complets sur le développement des applications de l'électricité : *travaux projetés*, *installations d'usines récentes*, *formation de sociétés*, *résultats d'exploitation*, *statistique*, etc.

Dans les *Faits divers*, outre des renseignements généraux du même genre que les précédents, sont données des analyses succinctes des travaux industriels et scientifiques de nature à pouvoir être exposés sans illustration.

Cette division du journal en cinq parties et le développement qu'il est possible de donner à chacune d'elles grâce à l'étendue de chaque numéro permettent de renseigner le lecteur, *rapidement et complètement*, sur tout ce qui s'écrit ou se fait en électricité, dans le monde entier.

AK

JL

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

Form 410